



Effets résistifs liés aux variations locales de l'aimantation dans les matériaux ferromagnétiques

Michel Viret

► To cite this version:

Michel Viret. Effets résistifs liés aux variations locales de l'aimantation dans les matériaux ferromagnétiques. Matière Condensée [cond-mat]. Université Pierre et Marie Curie - Paris VI, 2002. <tel-00453463>

HAL Id: tel-00453463

<https://tel.archives-ouvertes.fr/tel-00453463>

Submitted on 4 Feb 2010

HAL is a multi-disciplinary open access archive for the deposit and dissemination of scientific research documents, whether they are published or not. The documents may come from teaching and research institutions in France or abroad, or from public or private research centers.

L'archive ouverte pluridisciplinaire **HAL**, est destinée au dépôt et à la diffusion de documents scientifiques de niveau recherche, publiés ou non, émanant des établissements d'enseignement et de recherche français ou étrangers, des laboratoires publics ou privés.

Université Pierre et Marie Curie Paris VI
--

Habilitation à diriger des recherches

par

Michel Viret

DSM/DRECAM/SPEC
CEA Saclay

**Effets résistifs liés aux variations locales
de l'aimantation dans les matériaux
ferromagnétiques**

Soutenue le 16 juillet 2002 devant la Commission composée de :

I. A. Campbell	rapporteur
J. M. D. Coey	rapporteur
P. Doussineau	
H. Glättli	
P. M. Levy	
J. P. Renard	rapporteur

Table des matières

Table des matières	1
1 parcours scientifique	4
1.1 Chronologie	4
1.2 Enseignement / Encadrement	5
1.3 Fonctions diverses	6
1.4 Synopsis de mes Travaux de recherche	7
1.4.1 Couches minces supraconductrices à haute température critique	7
1.4.2 Microscopies à champ proche et à effet tunnel	8
1.4.3 Magnétorésistance dans les matériaux ferromagnétiques	8
1.4.4 Diffusion/réflexion de neutrons polarisés	9
2 Effets résistifs dans les métaux 3d chimiquement homogènes	10
2.1 Rappels sur le transport électrique en général	10
2.1.1 Transport diffusif	11
2.1.2 Effet du champ magnétique	12
2.1.3 Transport balistique	13
2.2 Magnétorésistance dans les ferromagnétiques	15
2.2.1 Magnétisme	15
2.2.2 Transport dans les ferromagnétiques	17
2.2.3 Modèle à deux courants	19
2.2.4 La magnétorésistance anisotrope	20
2.2.5 L'effet Hall extraordinaire	20
2.3 Magnétorésistance de parois de domaines	21
2.3.1 Micromagnétisme	21
2.3.2 Les premiers travaux	23
2.3.3 Les travaux récents	24
2.3.4 Mesure de la résistance de paroi dans le FePd	31
2.3.5 MR de paroi dans des géométries confinées	34
2.3.6 Conclusions	38
3 Magnétisme et transport dans les oxydes magnétiques	39
3.1 Les pérovskites	39
3.2 Structure électronique des manganites	40
3.3 Echange magnétique et conduction	41
3.3.1 Séparation de phase	43
3.4 Resistivité et Magnétorésistance	47

3.4.1	Modèle de localisation d'origine magnétique	52
3.4.2	Autres modèles	54
3.4.3	Remarques générales	55
4	Prospective	58

INTRODUCTION

Le travail présenté ici résume mes travaux depuis la fin de ma thèse en 1992. Ces dix années, ont été consacrées à l'étude des phénomènes résistifs induits par des non-colinéarités du vecteur aimantation dans des matériaux ferromagnétiques. La plupart des effets étudiés l'ont été dans des matériaux chimiquement homogènes, à l'exception de l'effet tunnel magnétique dans les manganites (section 3.4.3).

Après une première partie consacrée au résumé de mon parcours de chercheur, ce manuscrit comporte deux autres parties plus scientifiques qui correspondent aux deux grandes classes de matériaux étudiés : les métaux ferromagnétiques à bandes 3d et les oxydes magnétiques fortement polarisés en spin au niveau de Fermi. La nature du transport y est fondamentalement différente puisque dans les métaux 3d, les électrons de conduction sont délocalisés et forment des états de Bloch décrits par la théorie des bandes. Au contraire, les oxydes demi-métalliques présentent des résistivités qui, dans la majorité des cas, ne satisfont pas au critère de Ioffe-Regel, c'est à dire que le libre parcours moyen des électrons de conduction est inférieur à la distance interatomique. Le transport électronique y est beaucoup moins bien connu, et ce manuscrit développe ma vision du principe physique pertinent : la localisation des porteurs de charge par un potentiel aléatoire en partie d'origine magnétique.

La deuxième partie expose donc mon travail sur la résistance due aux variations de l'aimantation dans des métaux et alliages magnétiques à bandes 3d. Ainsi, plusieurs entités physiques affectant l'aimantation locale seront considérées, en particulier les parois de domaines magnétiques et les ondes de spin. Les modèles ainsi que les mesures que j'ai pu effectuer sur ces systèmes seront exposés et discutés.

La troisième partie concerne mes travaux sur les oxydes magnétiques. Le coeur du travail a porté sur les manganites du type $(\text{La}_{1-x}\text{Ca}_x)\text{MnO}_3$ dans lesquels les corrélations entre transport et aimantation peuvent être spectaculaires. Les effets de "magnétorésistance colossale" observés dans ces systèmes seront discutés en particulier en ce qui concerne la partie d'origine magnétique du phénomène. Le modèle de localisation par un potentiel d'origine magnétique introduit pour expliquer les variations résistives en champ magnétique et en température sera exposé.

Enfin, l'évolution de ces travaux vers des structures de tailles submicroniques amène une nouvelle physique qui sera évoquée dans un paragraphe de prospective.

Chapitre 1

parcours scientifique

Cette section reprend en détail mon parcours scientifique depuis l'obtention de mon diplôme d'ingénieur. Les laboratoires dans lesquels j'ai travaillé ainsi que mes activités y sont succinctement présentés. Ce CV un peu détaillé vise à me situer dans le contexte d'un chercheur qui a eu la chance de goûter à la délocalisation au travers de longues périodes à l'étranger (représentant la moitié de ma courte carrière). Un synopsis de mes activités d'encadrement et de recherche est présenté dans ce même chapitre, alors que la description scientifique détaillée du noyau dur de mes activités sera développée dans les sections suivantes.

1.1 Chronologie

Mon parcours scientifique a débuté en 1987 avec l'obtention du **diplôme d'ingénieur ENSIEG / ENSPG** (Ecole Nationale Supérieure de Physique de Grenoble) option Génie Energétique et Nucléaire ainsi que du **DEA "Instrumentation et mesures"** de l'université Joseph Fourier de Grenoble effectué en parallèle avec le diplôme d'ingénieur.

En attendant un poste pour mon service militaire dans le cadre de la coopération, j'ai travaillé une année dans les **services études et recherches de EDF**.

J'ai enfin pu partir à Dublin pour y réaliser mon **service national de la coopération** en tant qu'Attaché Scientifique et Correspondant Audiovisuel de l'ambassade de France en Irlande (1988/89).

En parallèle, j'ai entrepris un **Master of Science par la recherche** à Trinity College, Dublin. C'est donc le soir, dans le "Department of pure and applied physics, magnetism laboratory" du Pr. J.M.D. Coey que j'ai commencé ma carrière de chercheur. J'ai obtenu en 1990 mon Master par la recherche sur le sujet : "Transport properties of copper oxide superconducting thin films".

Mon expérience irlandaise s'est alors provisoirement interrompue mais mes recherches se sont poursuivies sur le même sujet à l'ESPCI (Ecole de Physique et Chimie Industrielles de la ville de Paris), où j'ai embrayé sur une thèse sous la direction de Michel Lagües. J'ai soutenu ma thèse en **1992** dans le cadre d'un **doctorat européen** décerné par l'Université P. et M. Curie (Paris VI) sur le sujet : "Elaboration de couches minces supraconductrices BiSrCaCuO et étude

de leurs propriétés de transport".

Avant même la fin de ma thèse, je suis rentré en Irlande sur des contrats européens. J'ai en particulier obtenu une **bourse individuelle "Marie Curie"** d'un an puis j'ai émargé sur d'autres contrats européens post-doctoraux afférents à des réseaux de recherche. Pendant cette période de cinq ans (de 1992 à 96), mon activité de recherche s'est progressivement recentrée sur les oxydes magnétiques à forte polarisation en spin comme les manganites. L'expérience de mes travaux de thèse, en particulier dans le domaine des dépôts de couches minces et des mesures de transport électrique a été directement applicable à cette nouvelle problématique. C'est durant cette période que j'ai étendu mes études des propriétés de transport à plusieurs matériaux magnétorésistifs comme les ferromagnétiques 3d (en particulier cobalt et nickel) et les mélanges granulaires à magnétorésistance géante Co/Ag. Le coeur de mon activité est tout de même resté lié aux manganites de type $(\text{La}_{1-x}\text{Ca}_x)\text{MnO}_3$, dans lesquels d'énormes effets de magnétorésistance ont été mis en évidence.

C'est en 1996 que j'ai effectué mon retour en France par le biais d'un contrat européen qui m'avait permis de rencontrer Claude Fermon du CEA Saclay. Ce dernier m'a offert un contrat à durée déterminée au SPEC (Service de Physique de l'Etat condensé) qui a débouché sur une embauche dans ce même service. Mes activités se sont élargies grâce à l'apport de nouvelles techniques disponibles au CEA, tout en restant dans la problématique de la magnétorésistance. J'ai en effet accès aux techniques de lithographies électronique et UV du SPEC ainsi qu'aux mesures en neutrons (réflectivité de neutrons polarisés et diffusion aux petits angles) du LLB.

1.2 Enseignement / Encadrement

Comme la plupart des thésards et post-docs qui veulent arrondir leurs fins de mois, j'ai occupé plusieurs postes d'assistant pour les travaux pratiques et travaux dirigés : par exemple pour les étudiants en seconde année à l'ESPCI (1990/92) et en dernière année à Trinity College (1993/95). J'ai aussi participé à l'enseignement au niveau "Master of Science" à Trinity College dans le cadre des "Lectures on magnetism" (post-graduate course 95) où j'étais chargé de la magnéto-optique et la magnétoresistivité. Depuis mon arrivée au CEA, je n'ai malheureusement pas pu trouver le moindre cours à donner (même gratuitement...).

Depuis le commencement de ma thèse, j'ai été amené à encadrer de nombreux étudiants en stage ou en thèse (Master, PhD ou doctorat français). En particulier, le système irlandais est ainsi fait que les permanents sont rares et que les étudiants "seniors" doivent s'occuper des "juniors". Durant mes sept années à Trinity College, j'ai donc eu à faire à de nombreux étudiants (que je ne saurais tous citer) de manière plus ou moins épisodique. J'ai été (officiellement ou officieusement) le responsable de certains d'entre eux. En particulier, j'ai encadré la thèse de "Master of Science" de Andrew Fagan (Trinity College, Dublin, 1995) intitulée "Giant magnetoresistance in massive granular Co/Ag". J'ai aussi été le responsable de quatre étudiants en école d'ingénieur lors de leur stage de fin d'études sur les sujets suivants : Propriétés de transport de couches minces de cobalt (I. Auneau, ENSPG 1993), Résistivité induite par les parois

magnétiques dans des couches minces de Co et Ni (D. Vignoles, INSA 1994), Propriétés magnétiques des manganites du type NdBaMnO sous champ pulsé de 20T (F. Valentin, ENSPG 1995), Magnétorésistance "colossale" dans les manganites ABMnO (A=La, Nd, Pr, Sm, B=Ca, Ba, Pb, Sr) (A. Mari, ENSPG 1995). Depuis mon arrivée au CEA, j'ai chaque année encadré des stages de fin d'études (en particulier les stages DEA) dont : "Etude de la résistivité d'une paroi magnétique", Laurent Delfosse (1997), "Injection de spins dans un supraconducteur", Patrick Donohue (1998), "Etude de la résistivité d'une paroi magnétique dans un pont submicronique en nickel ou cobalt", Sébastien Gallois (1999), "Transport balistique dans des lignes submicroniques de fer", Matthieu Bailleul (1999), "Étude de la résistivité d'une paroi magnétique dans le Fer", Grégoire de Loubens (2000), "Transport polarisé en spin à travers un nombre fini d'atomes", Mihai Gabureac (2001), "Magnétorésistance Tunnel (TMR) de trisouches magnétite/alumine/magnétite", Antoine Vanhaverbeke (2002). J'ai aussi encadré la thèse de Patrick Warin dans notre laboratoire soutenue en 1999 intitulée "Magnétorésistance et configuration de domaines". Je suis actuellement le responsable de deux thésards : Mihai Gabureac qui étudie le transport électrique dans des jonctions à cassure magnétiques (depuis septembre 2001), et Antoine Vanhaverbeke qui commence en 2002 sur l'étude des corrélations entre magnétisme local et transport électrique dans des oxydes magnétiques demi-métalliques. Enfin, j'encadre régulièrement des post-doctorants dont : Dominik Olligs (2000-2001), Mireia Blanco-Mantecon (2001-2002), Martin Thornton (2002-2003).

1.3 Fonctions diverses

Une partie non négligeable du rôle d'un chercheur d'aujourd'hui est dédiée à des activités "annexe" comme la recherche de financements au travers de contrats (la plupart du temps européens), le recrutement de thésards et post-docs ainsi que quelques devoirs de scientifique comme la participation à certains jurys de thèses ou les activités de référencement de revues scientifiques. Ainsi, je référence régulièrement des articles dans "Physical Review B", "European Physics Letters", "European Physical Journal B", "Journal of Magnetism and Magnetic Materials", "Journal of Applied Physics". J'ai aussi participé aux jurys des thèses de Jérôme Dumont (ESPCI, 2001) "Mesures de courant critique en présence d'un courant polarisé en spin, et propriétés hors équilibre d'un supraconducteur soumis à un flux d'aimantation" ainsi que Lucian Prejbeanu (IPCMS Strasbourg 2001) "Configuration de l'aimantation dans des objets magnétiques à dimensionalité réduite, relation entre magnétisme et transport". En ce qui concerne les contrats européens, j'ai été responsable pour Trinity College, Dublin dans deux réseaux "Human Capital and Mobility" : "superconductor/insulator multilayers" (1992-1995) et "magnetic nanostructures" (1993-1996). Au CEA, j'ai participé à la rédaction ainsi qu'au bon déroulement de "DYNASPIN" (TMR program, 1999-2001), "MAGNOISE" (IST program 2000-2003) et "MMEMS" (IST program 2002-2005).

1.4 Synopsis de mes Travaux de recherche

Ce paragraphe présente très succinctement mes activités de recherche dans la chronologie de mon parcours scientifique. Le fil directeur de mes études jusqu'à présent a été la thématique de l'effet du champ magnétique sur le transport électrique de divers matériaux. Les systèmes étudiés ont commencé avec les supraconducteurs à haute température critique. J'ai ensuite utilisé mon expérience dans le dépôt de couches minces pour dériver ostensiblement vers les matériaux magnétiques, et en particulier les oxydes. Mon travail s'insère dans la problématique de l'influence du magnétisme local sur le transport dans les ferromagnétiques. Mes activités présentes concernent les oxydes à forte polarisation en spin au niveau de Fermi du type manganites, magnétite, dioxyde de chrome et autres matériaux plus prospectifs, ainsi que les métaux et alliages 3d : Fe, Co, Ni FePd. L'échelle des tailles a elle aussi évolué puisque des couches minces continues, je suis passé aux structures nanométriques grâce aux techniques de lithographie électronique et gravure réactive, puis aux contacts atomiques (jonctions à cassure). Mes centres d'intérêt restent liés à l'interaction entre magnétisme et transport, et les moyens dont je dispose permettent des études de plus en plus locales. Tout au long de mon parcours scientifique, j'ai essayé d'allier mesures propres et compréhension des phénomènes observés car je ne me satisfais généralement pas de l'aspect purement expérimental des choses. Je suis avant tout un physicien pour qui le but est la compréhension des lois de la nature. J'espère que mes travaux reflètent cet état d'esprit.

1.4.1 Couches minces supraconductrices à haute température critique

Mon travail de thèse a été effectué en partie à l'ESPCI (Paris) et à Trinity College, Dublin (1989/92). Celui-ci avait pour objet l'étude des propriétés de transport de couches minces d'oxydes supraconducteurs à haute température critique. Les couches des composés au bismuth, $\text{Bi}_2\text{Sr}_2\text{CaCu}_2\text{O}_8$ (phase "2212") et $\text{Bi}_2\text{Sr}_2\text{Ca}_2\text{Cu}_3\text{O}_{10}$ (phase "2223") ont été réalisées par deux techniques différentes : la MBE (à l'ESPCI) et l'ablation laser (à Trinity College). Les dépôts suivis de recuits ex situ ont produit des couches texturées avec des températures critiques supérieures à 80 K pour la phase 2212. Pour la première fois, des couches à grande majorité de phase 2223 (80 pour cent) ont pu être synthétisées à Trinity College (M. Viret, thèse de "Master of science", avril 1990 et [96]). Les dépôts avec cristallisation in situ ont permis de synthétiser la phase 2212 présentant une bonne morphologie de surface et des températures critiques de 73 K alors à la pointe de celles rapportées pour des couches (M. Viret, thèse de doctorat 1992 et [95]). Les dépôts couche monoatomique par couche monoatomique en MBE (contrôle RHEED in-situ) n'ont abouti à des films supraconducteurs qu'après recuits ex-situ. Ces deux types de couches ont ensuite pu être mesurées en résistivité et effet Hall. Dans l'état normal, la cotangente de l'angle de Hall est positive et proportionnelle à T^2 . Ce résultat est cohérent avec les principales théories existantes : théories BCS avec une singularité de Van Hove, condensation de bipolarons et RVB d'Anderson. Dans l'état mixte, le changement de signe de la tension de Hall juste en dessous de T_c , n'est pas prévu par les mo-

dèles classiques de déplacement de vortex, utilisés pour les supraconducteurs à basse température. J'ai proposé une nouvelle explication basée sur le mouvement d'antivortex, ou lacunes du réseau de vortex, qui sautent d'un site à l'autre avec un angle de Hall très élevé (M. Viret, thèse de doctorat 1992 et [95, 94]).

1.4.2 Microscopies à champ proche et à effet tunnel

La première partie de mon post-doctorat à Trinity College, Dublin (1993/94) a été consacrée à l'adaptation des techniques de microscopie à des études magnétiques. J'ai donc aidé à la conception et au montage d'une chambre de dépôt de couches métalliques ultra-fines reliée à une chambre d'analyse dont le principal instrument est un microscope à effet tunnel. Le but serait d'obtenir un contraste magnétique à l'échelle atomique.

En parallèle, j'ai participé à l'élaboration de pointes en fibres optiques métallisées pour un microscope optique à champ proche (SNOM). Cette technique consiste à illuminer les échantillons à étudier avec une source de lumière plus petite que la longueur d'onde utilisée et scannée au dessus de la surface de l'échantillon. La pointe est fabriquée en deux étapes : fonte de la fibre optique sous tension contrôlée pour former la pointe, et évaporation sur celle-ci d'une fine couche métallique comportant un trou submicronique en son apex. Le but est d'adapter la technique de la microscopie à champ proche à la mesure de l'effet Kerr.

1.4.3 Magnétorésistance dans les matériaux ferromagnétiques

Cette activité, qui est devenue le coeur de mes travaux de recherche, a véritablement commencé en 1994 à Trinity College. La partie scientifique de ce manuscrit reprend plus en détail mon activité concernant la magnétorésistance dans les matériaux 3d et les oxydes demi-métalliques. Voici cependant schématiquement les différents matériaux que j'ai étudiés :

Matériaux granulaires massifs : Les propriétés de magnétorésistance géante (GMR) de matériaux massifs Co/Ag réalisés par mécanosynthèse ont fait l'objet du travail de Master of Science de Andrew Fagan dont j'étais le responsable. L'étude de l'aimantation et de la magnétorésistance de ces échantillons massifs a permis de relier la distribution des tailles des particules de cobalt présentes dans la matrice d'argent aux propriétés magnétoresistives [29].

Couches de métaux ferromagnétiques : Les systèmes mesurés ont été des couches minces de cobalt et nickel préparées par ablation laser. Des mesures résistives très sensibles ont permis de mesurer l'excès de résistivité causé par les parois magnétiques. Un travail théorique m'a permis de modéliser cet effet en considérant la diffusion provenant de l'écart angulaire entre les spins électroniques et l'aimantation locale dû à la précession de Larmor des porteurs de charge [103].

Magnétorésistance "colossale" des manganites du type $\text{La}_{1-x}\text{Ca}_x\text{MnO}_3$: Dans ces oxydes, la valence mixte du manganèse ($\text{Mn}^{3+}/\text{Mn}^{4+}$) peut être contrôlée par la proportion des cations $3+$ et $2+$ (le paramètre x). Le diagramme

de phase obtenu est très riche puisque les composés peuvent être semiconducteurs antiferromagnétiques ou métaux ferromagnétiques. Certains de ces matériaux présentent aussi une magnétorésistance "colossale" à proximité de leur température de Curie. Cette propriété peut être potentiellement utilisée pour réaliser divers dispositifs de l'électronique de spin. Aussi, en changeant la nature des cations $2+$ et $3+$ il est possible de faire varier de manière considérable (11 ordres de grandeur) la résistivité résiduelle des composés ferromagnétiques comprenant 30 pour cent de Mn^{3+} tout en conservant une densité d'états au niveau de Fermi de type métallique. Nous avons expliqué cette propriété étonnante par un modèle de hopping des électrons de conduction à basses températures entre paquets d'ondes localisés [17]. Des dispositifs de jonctions tunnel tout oxyde ont aussi pu être réalisés en collaboration avec l'UMR CNRS/Thomson (Jean-Pierre Contour). Des effets magnétorésistifs de 450 pour cent à bas champ ont été obtenus et expliqués par la forte polarisation en spin au niveau de Fermi des manganites [98]. Cette mesure, qui représentait alors un record dans le domaine, a ainsi permis d'évaluer la polarisation en spin du $La_{0.7}Sr_{0.3}MnO_3$ à plus de 83 pour cent. Le détail de mes travaux sur les manganites est explicité plus loin.

1.4.4 Diffusion/réflexion de neutrons polarisés

Depuis 1996 au CEA, j'ai eu la possibilité d'utiliser les deux lignes dont notre groupe est responsable dans le réacteur "Orphée". La première, baptisée PRISM, est une mesure de réflectivité de neutrons polarisés qui permet d'obtenir le profil de l'aimantation dans l'épaisseur de la couche. J'utilise régulièrement cette technique, particulièrement puissante pour les multicouches magnétiques. J'ai principalement mesuré le profil d'aimantation dans des couches minces de manganite et des jonctions tunnel. Les mesures ont permis de montrer que les surfaces et interfaces induisent une nette perturbation de l'aimantation de ces oxydes [69]. Ainsi, les résultats de magnétorésistance tunnel sur les jonctions tout oxyde, et en particulier les variations obtenues en température, ont pu être expliquées [97].

La seconde ligne dont nous sommes responsables, baptisée PAPOL, est une expérience de diffusion aux petits angles. Cette technique permet de mettre en évidence et de caractériser des hétérogénéités à des échelles allant du nanomètre au micron. Elle est donc particulièrement bien adaptée à la problématique de ségrégation de phase magnétique dans les manganites. Ainsi, nous avons pu mettre en évidence que les phénomènes de diffusion critique dans des monocristaux de $La_{0.7}Sr_{0.3}MnO_3$ sont anormaux puisque la cohérence magnétique est plus forte que dans les métaux 3d. Cependant, une séparation de phase de type "polarons magnétiques", largement invoquée par la communauté des chercheurs travaillant sur les manganites, peut clairement être écartée [99].

Chapitre 2

Effets résistifs dans les métaux 3d chimiquement homogènes

2.1 Rappels sur le transport électrique en général

Drude fut le premier à appliquer les résultats de la théorie cinétique des gaz au transport électronique. Il assimila les électrons à des particules indépendantes soumises à un champ électrique. Comme celles-ci ne peuvent subir une accélération continue, elles doivent être diffusées et perdre leur énergie dans des chocs inélastiques. En écrivant d'autre part que le courant électrique est proportionnel à l'accroissement de vitesse de ces particules, il démontra la relation qui exprime la proportionnalité entre le courant et le champ électrique :

$$\vec{J} = \sigma \vec{E} \quad \text{avec} \quad \sigma = \frac{ne^2\tau}{m},$$

où e est la charge électrique d'un électron, τ est le temps de relaxation et n la densité d'électrons de conduction. En terme ondulatoire le champ électrique appliqué induit une variation du vecteur d'onde \mathbf{k} du paquet d'onde :

$$\hbar \dot{\mathbf{k}} = e\mathbf{E}.$$

Dans l'hypothèse du temps de relaxation, il est possible de définir une variation temporelle moyenne du vecteur d'onde :

$$\dot{\mathbf{k}} = -\frac{\delta \mathbf{k}}{\tau}.$$

qui, à l'équilibre, conduit à :

$$\delta \mathbf{k} = e\mathbf{E}\tau.$$

En d'autres termes, et en considérant que la distribution des électrons forme une "sphère de Fermi", l'action du champ électrique produit un déplacement de cette sphère de $\delta \mathbf{k}$. Si ce déplacement est faible, seuls les états à la surface participent à l'établissement d'un courant électrique donné par :

$$\mathbf{J} = \frac{ne}{4\pi^2} \int_{\mathfrak{S}} \mathbf{v} \delta \mathbf{k} \cdot d\mathbf{s} = \frac{ne^2\tau}{4\pi^2} \int_{\mathfrak{S}} \mathbf{v} d\mathbf{s} \cdot \mathbf{E}, \quad (2.1)$$

où la borne d'intégration \mathfrak{S} signifie que l'on intègre sur la surface de Fermi avec $d\mathbf{s}$ le vecteur de surface. Il apparaît donc que la conduction est une propriété intrinsèque de la surface de Fermi.

2.1.1 Transport diffusif

Formulation de Boltzmann

On s'intéresse ici à l'évolution de la fonction de distribution des électrons $f_{\mathbf{k}}(\mathbf{r})$, qui mesure au voisinage d'un point \mathbf{r} le nombre d'électrons dans l'état \mathbf{k} . Cette fonction varie sous l'influence du champ électrique appliqué, de la diffusion et de la relaxation des porteurs. Si l'on s'intéresse à l'évolution stationnaire du système, l'équilibre est obtenu quand :

$$\dot{f}_{\mathbf{k},\text{diff}} + \dot{f}_{\mathbf{k},\text{champ}} + \dot{f}_{\mathbf{k},\text{scatt}} = 0. \quad (2.2)$$

Le terme de diffusion exprime la variation de $f_{\mathbf{k}}$ causée par l'évolution du nombre d'électrons due à leur vitesse spatiale. Le terme $\dot{f}_{\mathbf{k},\text{champ}}$ tient compte de la variation du vecteur d'onde \mathbf{k} dans un champ électrique et magnétique. Le dernier terme, de "scattering" décrit la relaxation. L'équation 2.2 devient alors :

$$-\mathbf{v}_{\mathbf{k}} \cdot \frac{\partial f_{\mathbf{k}}}{\partial \mathbf{r}} - \frac{e}{\hbar} (\mathbf{E} + \mathbf{v}_{\mathbf{k}} \wedge \mathbf{B}) \cdot \frac{\partial f_{\mathbf{k}}}{\partial \mathbf{k}} = -\dot{f}_{\mathbf{k},\text{scatt}}. \quad (2.3)$$

Cette équation est une formulation de l'*équation de Boltzmann*, fréquemment utilisée en théorie du transport dans les solides. Toute sa complexité réside dans le terme de scattering. Celui-ci contient les transferts d'électrons venant d'autres états \mathbf{k} , et dépend donc de leur niveau d'occupation. Ce terme s'exprimera donc généralement par une intégrale impliquant $f_{\mathbf{k}}$ sur l'ensemble des états. L'équation 2.3 est donc une équation intégral-différentielle qu'il est possible de simplifier un peu en remarquant qu'à l'équilibre, exprimé par $f_{\mathbf{k}} = f_{\mathbf{k}}^0$ le terme de diffusion doit s'annuler. En revanche, la partie gauche de 2.3 n'a aucune raison de s'annuler. En remplaçant dans celui-ci $f_{\mathbf{k}}$ par $f_{\mathbf{k}}^0$, et en développant le terme de diffusion à l'ordre le plus bas en $f_{\mathbf{k}} - f_{\mathbf{k}}^0$, on arrive à l'*équation de Boltzmann linéarisée*.

Si l'on suppose des chocs purement élastiques, en appliquant l'hypothèse de microréversibilité, on peut écrire le terme de diffusion de la façon suivante :

$$\dot{f}_{\mathbf{k},\text{scatt}} = \int \{ (f_{\mathbf{k}'} - f_{\mathbf{k}'}^0) - (f_{\mathbf{k}} - f_{\mathbf{k}}^0) \} \mathcal{Q}_{\mathbf{k}}^{\mathbf{k}'} d\mathbf{k}', \quad (2.4)$$

où $\mathcal{Q}_{\mathbf{k}}^{\mathbf{k}'}$ est le taux de transition intrinsèque. En prenant des surfaces d'énergies sphériques et des probabilités de scattering dépendant seulement de l'angle entre \mathbf{k} et \mathbf{k}' , on peut alors définir une probabilité de transition différentielle $\mathcal{Q}(k, \theta) d\Omega$. Celle-ci est la probabilité qu'une particule d'impulsion k soit diffusée d'un angle θ dans l'angle solide $d\Omega$. On aboutit alors à :

$$f_{\mathbf{k}} - f_{\mathbf{k}}^0 = e \mathbf{v}_{\mathbf{k}} \cdot \frac{\partial f_{\mathbf{k}}^0}{\partial \mathcal{E}_{\mathbf{k}}} \mathbf{E} / \int (1 - \cos \theta) \mathcal{Q}(k, \theta) d\Omega. \quad (2.5)$$

On pose :

$$\frac{1}{\tau(k)} = \int (1 - \cos \theta) \mathcal{Q}(k, \theta) d\Omega, \quad (2.6)$$

qui représente en quelque sorte un taux de transition pour un électron d'impulsion $\hbar k$. Si on définit le vecteur courant électrique par :

$$\mathbf{J} = \int e \mathbf{v}_k f_k d\mathbf{k}, \quad (2.7)$$

l'intégrale étant prise sur l'ensemble des vecteurs \mathbf{k} , on arrive pour le courant électrique à l'expression suivante :

$$\mathbf{J} = - \int \mathbf{v}_k \mathbf{v}_k \cdot e^2 \frac{\partial f_k^0}{\partial \mathcal{E}_k} \mathbf{E} \tau(k) d\mathbf{k}. \quad (2.8)$$

Or la dérivée de la distribution de Fermi est une fonction très piquée au niveau de la surface de Fermi si $E_F \gg k_B T$, ce qui est toujours vrai pour les métaux aux températures usuelles. La somme sur tous les états \mathbf{k} se transforme en une somme sur la surface de Fermi et on retrouve une expression formellement identique à 2.1.

Plusieurs hypothèses importantes ont été faites pour arriver à cette expression. Tout d'abord les processus de diffusion sont considérés élastiques. Cette hypothèse est vérifiée pour toutes les diffusions par des défauts. En revanche, lorsque l'on s'intéressera à des diffusions électron-électron ou électron-phonon, il faudra prendre en compte la conservation de l'énergie. L'intégration ne se fera donc plus strictement sur la surface du Fermi, mais sera élargie de la quantité d'énergie échangée au cours de la diffusion. Ensuite, le temps de relaxation n'est pas constant mais dépend de \mathbf{k} . Tant que les processus sont élastiques, on peut ajouter les différents temps de relaxation pour obtenir la conductivité finale. La diffusion par chaque diffuseur est alors indépendante. En revanche, dès que des processus inélastiques entrent en jeu, leur corrélation rend le calcul de la conductivité plus difficile.

2.1.2 Effet du champ magnétique

Le tenseur de résistivité

La chute de tension qui apparaît lors du passage d'un courant dans un matériau conducteur peut être décomposée en un terme longitudinal (selon les lignes de courant) qui définit la résistivité et un terme transverse (perpendiculaire au courant) définissant l'effet Hall. Dans une mesure de transport en courant continu, les paramètres macroscopiques sont les courants et tensions appliqués en divers points de l'échantillon, la température et le champ magnétique.

En régime d'équilibre local (défini plus loin) on peut se ramener aux grandeurs locales : champ électrique et densité de courant. La loi d'Ohm s'écrit alors :

$$\vec{E} = \rho \vec{J}$$

avec :

$$\rho(B) = \begin{bmatrix} \rho_{\perp}(B) & \rho_H(B) & 0 \\ \rho_H(B) & \rho_{\perp}(B) & 0 \\ 0 & 0 & \rho_{\parallel}(B) \end{bmatrix}. \quad (2.9)$$

En champ magnétique nul, ce tenseur est scalaire pour des matériaux isotropes. Dans les métaux, la résistivité est fortement dépendante de la température ; cette dépendance est généralement linéaire à température ambiante tandis qu'à basse température elle tend vers une loi de puissance avec un exposant $n = 5$ pour de nombreux métaux.

En présence d'un champ magnétique, un électron en mouvement dans un champ électrique subit la force de Lorentz qui s'exprime par :

$$\mathbf{F} = q(\mathbf{E} + \mathbf{v} \wedge \mathbf{B}), \quad (2.10)$$

où q est la charge de l'électron. A cause de la courbure des trajectoires électroniques par le champ magnétique, le tenseur de résistivité est modifié, et on distingue deux catégories d'effets :

- modification des termes non diagonaux (effet Hall) : on définit la résistivité de Hall ρ_H par : $\rho_H = \rho_{xy} = E_y/J_x$
- modification des termes diagonaux. La magnétorésistance est définie par :

$$\frac{\rho_{xx}(B) - \rho_{xx}(0)}{\rho_{xx}(0)} \quad (2.11)$$

L'apparition d'une composante de tension transverse est appelée effet Hall. Dans un modèle simple de réponse linéaire et d'électrons libres, la résistivité de Hall s'écrit alors sous la forme :

$$\rho_{xy}(\mathbf{B}) = R_0 B = \frac{B}{nq}, \quad R_0 = \frac{1}{nq}$$

où n est le nombre d'électrons de conduction et R_0 est appelé la constante de Hall. On remarque que cette constante est indépendante du champ appliqué. Aussi, la magnétorésistance varie, à champ faible, en B^2 . Expérimentalement, la plupart des métaux ont une magnétorésistance et un effet Hall qui dépendent de façon compliquée à la fois de H et de T . De manière générale, on distingue 2 régimes pour ces quantités : en champ fort ($\omega_c t \gg 1$, ω_c et t sont définis plus loin) elles sont déterminées par la topologie globale de la surface de Fermi, en champ faible ($\omega_c t \ll 1$) par l'efficacité des collisions et la topologie locale de la surface de Fermi.

2.1.3 Transport balistique

Dans l'équation de Boltzmann 2.3, l'importance relative du terme de collision et des gradients dans l'espace réel et dans l'espace réciproque détermine deux limites :

- Dans le cas où les quantités du membre de gauche sont petites, le système évolue de manière à rendre le terme de collision petit lui aussi. Or, la distribution qui minimise ce terme est la distribution d'équilibre local. Dans ce régime, la déviation à l'équilibre est petite, et les collisions sont parfaitement efficaces.
- Dans le cas où le terme de collision est petit, le système est régi par le membre de gauche uniquement. Or ces termes ne font pas intervenir les collisions. La dynamique des particules constituant le système en est simplifiée : ce régime est dit balistique.

Pour comparer les termes de l'équation de Boltzman, il s'agit d'exhiber les taux de variation imposés à la fonction de distribution dans les différents termes. Considérons les longueurs caractéristiques du système :

- L_x, L_y et L_z sont les dimensions de l'échantillon considéré. Ce sont donc les longueurs de variation du potentiel de confinement.
- ℓ est le libre parcours moyen.
- ℓ_ϕ est la longueur de cohérence de phase ; en effet, des collisions élastiques ne détruisent la cohérence de phase d'un électron que très lentement. ℓ_ϕ fait généralement intervenir les chocs inélastiques et est supérieur à ℓ à basse température.
- ℓ_s est la longueur de diffusion de spin. Elle fait intervenir les collisions qui ne conservent pas le spin de l'électron.
- $r_c = \frac{mv_F}{eB}$, est le rayon des orbites cyclotron. Comparé à ℓ , il permet de distinguer les régimes de champ faible et fort.
- λ_F est la longueur d'onde de Fermi. C'est elle qui indique si le traitement semi-classique de l'équation de Boltzman est valable.

Dans les métaux, λ_F est de l'ordre de quelques Å, le traitement semi-classique est donc valable (tant que les propriétés ne font pas intervenir la cohérence de phase). On atteint le régime balistique lorsque ℓ devient comparable à l'une des dimensions L_i . On utilise alors des modèles de type balistique : il s'agit de calculer les trajectoires semi-classiques d'un nombre mésoscopique d'électrons.

Formulation de Landauer

A cause de la nature ondulatoire des électrons de conduction, un fil de diamètre inférieur à la longueur d'onde de Fermi n'est pas propagatif. Les ondes électroniques dans un tel fil sont évanescences et tout électron incident sur le fil est réfléchi. Pour des diamètres plus grands, les modes transverses sont quantifiés (comme dans un guide d'onde) ce qui impose aussi une quantification des modes qui se propagent. La conductance du système est donc discrète et l'on peut montrer que le quantum de conductance est donné par :

$$G = \frac{e^2}{h}, \quad (2.12)$$

par spin. Le formalisme de Landauer-Büttiker définit chaque conducteur comme étant composé de contacts reliés par un certain nombre de ces canaux. Chacun des canaux correspond à un mode fondamental du vecteur k au niveau de Fermi. La conductance du système est alors proportionnelle au nombre de canaux ouverts. Si l'on intercale à présent dans le conducteur balistique une région qui comprend des impuretés diffusantes, un coefficient de transmission, T , est défini qui représente la probabilité pour un électron de traverser sans diffusion. La conductance totale peut donc s'exprimer de la manière suivante :

$$G = \frac{e^2}{h} \left(\sum_1^{N_\uparrow} T_{i\uparrow} + \sum_1^{N_\downarrow} T_{i\downarrow} \right) \quad (2.13)$$

avec $T_{i\uparrow}$ et $T_{i\downarrow}$ les probabilités de transmission pour chaque canal de conduction, i , de spin up ou down. Le nombre de modes propagatifs dépend du diamètre du fil et de l'énergie de Fermi :

$$N_{\uparrow,\downarrow} = \frac{2w}{h} \sqrt{2mE_{F\uparrow,\downarrow}} \quad (2.14)$$

Ce formalisme a rencontré un réel succès pour expliquer les expériences réalisées sur des gaz d'électrons bidimensionnels. En effet, les longueurs de Fermi typiques de ces systèmes sont de plusieurs dizaines de nm. Par le biais d'électrodes de confinement dont le but est de définir un canal étroit en déplaçant le gaz 2D par un champ électrique, il est possible d'atteindre des longueurs inférieures à la longueur de Fermi. L'intensité du champ électrique peut être utilisée pour varier la largeur du canal de conduction et une conductance quantifiée, complètement expliquée par le formalisme de Landauer, est maintenant couramment observée. Le lecteur pourra se référer à la revue de Beenakker et van Houten pour plus de détails [9].

2.2 Magnétorésistance dans les ferromagnétiques

2.2.1 Magnétisme

Il n'existe pas encore de description unifiée du mécanisme fondamental du ferromagnétisme du nickel, du fer et du cobalt. Cependant, on sait qu'il advient grâce à une combinaison favorable de la structure de bande et d'une interaction effective dite d'échange. De nombreux modèles théoriques ont été développés pour expliquer la base de ce magnétisme itinérant. Ce n'est pas le but de ce manuscrit que de rentrer en détail dans ces considérations sur le fondement du magnétisme, cependant, quelques principes de base méritent d'être exposés.

Il est intéressant de noter que dans une molécule diatomique, la combinaison du principe de Pauli et de l'interaction coulombienne entre électrons est à l'origine d'un terme d'échange dans le hamiltonien du système. De façon similaire, une telle interaction effective peut exister entre spins d'un gaz d'électrons ; c'est elle qui est à l'origine du ferromagnétisme de certains métaux. Ainsi, on peut démontrer qu'à basse densité, dans l'approximation de Hartree-Fock, un gaz d'électrons complètement polarisé en spin est plus stable que s'il n'est pas polarisé ([11] p.13).

Le critère de Stoner

L'explication du ferromagnétisme par le critère de Stoner (ferromagnétisme itinérant) suppose que ce sont les électrons de conduction qui sont à l'origine du ferromagnétisme. Ce principe repose sur le constat de l'incapacité du modèle d'échange d'électrons de Heisenberg de rendre compte de deux faits importants :

- le nombre de μ_B par atome pour les métaux ferromagnétiques n'est pas entier (encore que ceci puisse être expliqué par des effets de champ cristallin et spin-orbite sur des ions de transition isolés) ;
- le moment par atome de nickel varie de façon linéaire avec le nombre d'électrons sur les couches extérieures des impuretés ajoutées au nickel.

Stoner interprète ces propriétés comme étant des conséquences de la non-localisation des électrons responsables du magnétisme dans les métaux de transition. Il s'agit donc de créer une théorie du ferromagnétisme qui tiendrait compte de l'existence de bandes électroniques dans les métaux. Stoner ne rejette toutefois pas toutes les idées de Heisenberg, puisque l'un des moteurs de sa théorie est l'interaction d'échange entre deux électrons de la bande.

Partant d'un métal paramagnétique, regardons les conséquences de l'existence d'une dissymétrie dans la distribution des électrons de spin up et down. Partant de $p/2$ électrons dans chaque bande rajoutons δq électrons de spin up.

À cause du principe d'exclusion de Pauli, cette dissymétrie induit une augmentation d'énergie cinétique :

$$\partial E_c = \frac{\partial E}{\partial q} \delta q = \frac{\delta q}{n_F},$$

où $n_F = \left| \frac{\partial q}{\partial E} \right|_{q=q_F}$ est la densité au niveau de Fermi.

Appelons ΔE_{ex} l'énergie d'échange moyenne entre deux électrons de la bande. La condition d'apparition du ferromagnétisme est obtenue quand ces deux énergies se compensent :

$$2\Delta E_{ex} n_F > 1.$$

Pour obtenir un métal ferromagnétique, il faut donc que **la densité d'état au niveau de Fermi ainsi que l'énergie d'échange soient grandes**. Ce critère est délicat à mettre en œuvre puisque dans la plupart des métaux de transition, le produit $2\Delta E_{ex} n_F$ est proche de 1. Néanmoins, il a le mérite de montrer l'importance de la structure de bandes sur le ferromagnétisme et de prouver qu'il n'est pas nécessaire d'avoir des électrons localisés pour engendrer le ferromagnétisme.

Néanmoins, il est à noter que des mesures de diffraction de neutrons polarisés ont montré que les électrons polarisés sont essentiellement localisés (de l'ordre de 90 %), ce qui est en contradiction avec un modèle de ferromagnétisme purement itinérant.

Structure de bande des ferromagnétiques

La forme de la surface de Fermi ainsi que la structure des niveaux d'énergie sont des éléments indispensables à la bonne compréhension des propriétés physiques des matériaux considérés. Dans l'optique des théories sur le transport, les calculs de structure de bandes donnent accès à des paramètres importants comme la densité d'états au niveau de Fermi des électrons de type *s* et *d*, l'hybridation et le splitting des bandes. Aussi, ces calculs posent des problèmes théoriques et techniques dus au fait qu'ils sont, à la base, des problèmes à *N* corps avec $N \simeq 10^{23}$. Certaines approximations sont donc nécessaires pour simplifier les difficultés théoriques :

- L'approximation « muffin-tin » considère que la densité électronique est de symétrie sphérique, centrée sur chaque noyau, ne recouvrant aucune autre sphère et constante entre toutes les sphères
- L'abandon des effets relativistes (sauf le spin)
- Le traitement des corrélations et de l'échange par l'approximation de la densité locale

En raison de la nécessité de faire des évaluations successives du potentiel cristallin (qui est calculé de manière *self-consistente*), les calculs de structures de bandes convergent lentement. Le potentiel de départ étant approximatif, les solutions obtenues sont entachées d'incertitudes. D'autre part, la position du niveau de Fermi est définie en fixant le nombre d'électrons dans une bande (« up » ou « down »). Le calcul est arrêté quand le « splitting » de bande donne un nombre d'électrons compatible avec la différence de population entre les deux bandes, connu expérimentalement par ailleurs (diffraction de neutrons ou de positrons par exemple).

La structure électronique des Fe, Co et Ni est [Ar]3dⁿ4s² où *n* = 6, 7 et 8. L'examen de la structure de bandes du nickel, fig. 2.1 amène quelques commentaires. Tout d'abord, la densité d'états projetée sur des états propres des

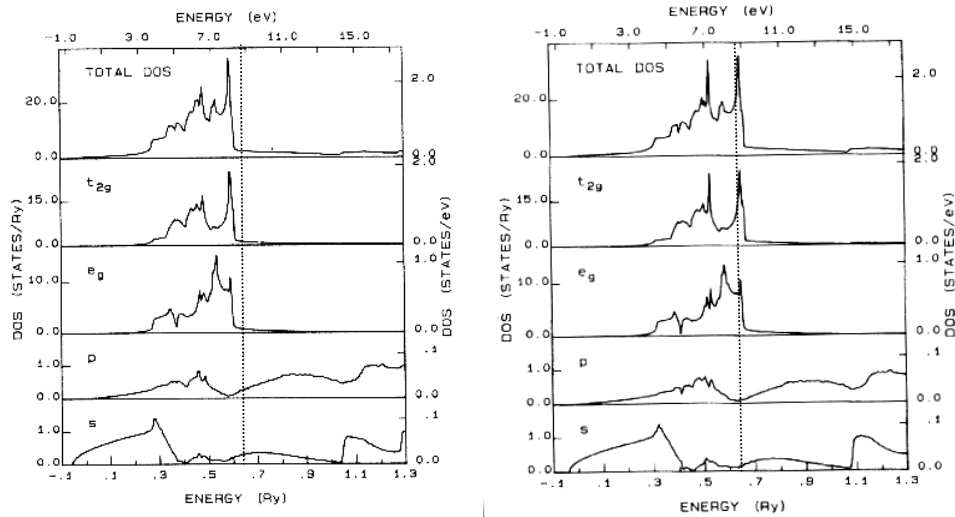


FIG. 2.1 – Densité totale d'états dans chaque bande pour le nickel. Le trait pointillé représente le niveau de Fermi.)

fonctions d'ondes montre que les niveaux d sont majoritaires au niveau de Fermi. Ceux-ci sont fortement polarisés en spin (contrairement aux bandes s) puisque la bande $d \uparrow$ est entièrement sous le niveau de Fermi.

Le Co et Fe ont respectivement un et deux électrons de moins que le Ni. Le niveau de Fermi se voit donc progressivement descendre en énergie. Contrairement au Ni, les bandes d au niveau de Fermi présentent des états $d \uparrow$ et $d \downarrow$ et leur densité d'états est complètement différente.

De manière générale, les points communs de la structure de bandes des matériaux 3d sont les suivants :

- les niveaux 3d ne donnent pas de bande suffisamment étroite pour engendrer des états pouvant être considérés comme localisés. De plus elle se superpose et s'hybride à une large bande s ;
- les états de type 4s ressemblent à ceux d'électrons libres ;
- il existe une différence d'énergie entre électrons de spins opposés et de même vecteur de Bloch valant une fraction d'eV.

Il est intéressant de noter que le modèle dit de « bande rigide » ne donne pas de résultat satisfaisant. Il n'est en effet pas possible de trouver la structure de bande d'un élément ferromagnétique en calculant la structure paramagnétique et en décalant les bandes pour tenir compte de l'échange. Ce dernier n'est en effet pas constant sur la surface de Fermi (en particulier pour le fer).

2.2.2 Transport dans les ferromagnétiques

L'effet d'un champ extérieur sur la résistivité des matériaux ferromagnétiques (la magnétorésistance - MR) a été le sujet de recherches intensives au milieu du 20ème siècle. Dans les métaux 3d homogènes, le champ interne affecte le mouvement des porteurs de charge ainsi que leur diffusion. Dans une vision classique des choses, les trajectoires électroniques sont incurvées par la force de Lorentz de la même façon que pour les métaux non-magnétiques, ce

qui a pour but de réduire le libre parcours moyen (lpm) effectif. L'augmentation résultante de la résistance est en B^2 . Dans les ferromagnétiques, une partie de la diffusion des porteurs est due aux orbitales 3d localisées qui sont affectées par le champ magnétique via l'interaction spin-orbite. L'effet qui en découle est appelé magnétorésistance anisotrope (AMR en anglais) à cause de sa dépendance de l'angle entre le courant et les moments locaux. Aussi, les porteurs de charge au niveau de Fermi sont composés, dans les ferromagnétiques, de deux populations distinctes d'électrons de spin up et spin down ayant des libres parcours moyens différents. La conduction peut alors être conceptuellement expliquée par le modèle des deux courants dans lequel les électrons up et down fournissent deux canaux de conduction en parallèle ayant des résistivités différentes [15]. Toute hétérogénéité d'aimantation peut induire un mélange entre les deux canaux qui augmente la résistance totale. Ainsi, les magnons sont responsables pour une bonne partie de la résistivité des matériaux ferromagnétiques. L'application d'un champ fort réduit la densité de magnons et la résistance diminue [73].

D'autres effets à fort champ ou très basses températures ont été étudiés comme l'effet des interactions électron-électron, ou les oscillations de de Haas van Alphen [15]. Ces dernières sont dues à la structure détaillée de la surface de Fermi et peuvent donner de précieux renseignements sur sa topologie. Ces effets ne seront pas détaillés dans ce manuscrit et le lecteur peut se référer au chapitre de Campbell et Fert [15].

Durant ces dix dernières années, on a vu un regain d'intérêt pour la magnétorésistance avec la découverte d'effets "géants" dans des multicouches [7] ou des matériaux granulaires [11] composés de mélanges entre éléments magnétiques et non-magnétiques. La magnétorésistance géante (GMR) résulte de la diffusion dépendant du spin des électrons de conduction qui subissent des changements abrupts de l'aimantation locale. Ceci est possible si leurs spins sont préservés durant le transport au travers des régions non-magnétiques et si les régions magnétiques sont suffisamment découplées pour permettre à leur aimantation d'être largement désalignées. Ceci est possible si les régions non-magnétiques sont plus petites que la longueur de diffusion de spin, typiquement plusieurs dizaines de nanomètres. Dans les matériaux 3d homogènes, les effets de diffusion dépendant du spin peuvent exister dans des régions où l'aimantation varie dans l'espace. Ceci peut arriver dans deux cas : à cause des excitations thermiques de spin, appelés magnons où dans les parois de domaines magnétiques. Mes recherches ont porté sur les deux cas de figure qui seront plus longuement développés plus bas.

De manière générale, la quantité pertinente pour la magnétorésistance est l'induction magnétique $B = \mu_0(H + (1 - D)M)$, où H est le champ magnétique appliqué et M l'aimantation locale et DM le champ démagnétisant. Il a été effectivement démontré expérimentalement que c'est B qui agit sur les trajectoires électronique et non H [4]. Les coefficients du tenseur de résistivité (2.9) sont donc séparés en deux termes $\rho_{ij}(B) = \rho_{ij} + \rho_{ij}^0(B)$, où le terme ρ_{ij} est le terme dit « spontané » ou « extraordinaire » et $\rho_{ij}^0(B)$ est le terme ordinaire. Les termes spontanés ne peuvent être mesurés directement mais sont extrapolables à champ interne nul. Ces trois paramètres sont les résistivités pour le courant parallèle et perpendiculaire à M , ρ_{\parallel} et ρ_{\perp} , et l'effet Hall extraordinaire, ρ_H . Ces effets sont détaillés dans la suite.

2.2.3 Modèle à deux courants

Pour expliquer la différence de résistivité entre les métaux nobles (Ag, Au), et les métaux de transition, qu'ils soient ferromagnétiques ou pas, et le fait que la conduction se passe essentiellement par l'intermédiaire d'électrons de type s , Mott [61, 62] exposa l'argument suivant. La structure de bandes des métaux nobles est complètement différente de celle des autres métaux de transition dans la mesure où leurs bandes d sont pleines à 1 eV en-dessous du niveau de Fermi et ils ont un électron s . En revanche, comme il a été vu précédemment, les métaux $3d$ présentent au niveau de Fermi des électrons des deux types. Dans la théorie de Boltzmann du transport électrique, en se plaçant dans l'hypothèse du temps de relaxation, un électron de conduction dans un métal de transition peut être diffusé vers un état s ou un état d avec une probabilité proportionnelle à la densité d'état au niveau de Fermi pour la bande accueillante [121]. Comme la densité d'état des électrons d est beaucoup plus grande que celle des électrons s (voir figure 2.1), la probabilité d'être diffusée vers un état d est beaucoup plus élevée. Donc la résistivité des métaux de transition est plus grande que celle des métaux nobles.

Mott appliqua ce modèle au cas des métaux ferromagnétiques pour expliquer l'augmentation de résistance au franchissement du point de Curie [62]. Dans les ferromagnétiques, le courant est transporté dans deux canaux, celui des électrons polarisés « up » et celui des électrons polarisés « down ». Ainsi, la probabilité pour une diffusion vers un état s ou vers un état d , est proportionnelle à la densité d'électrons de type s ou (d) au niveau de Fermi. Or, dans un métal ferromagnétique en-dessous de la température d'ordre, la population des états des bandes d dépend de leur polarisation par rapport à l'aimantation locale : $N(d \uparrow) \neq N(d \downarrow)$. La conséquence de cette différence de peuplement au niveau de Fermi est que l'un des deux canaux est plus diffusé que l'autre.

La formulation du transport dépendant du spin dans le formalisme de Boltzmann a été développé par Fert [31, 30] au travers du modèle à deux courants. Envisageons d'abord le cas $T = 0$, pour lequel nous pouvons négliger les processus qui mélangent les deux états de spins (appelés processus de *spin-flip*). Formellement nous pouvons alors écrire, d'après ce qui a été dit précédemment, que la résistivité est constituée de deux résistivités en parallèle, une pour chaque canal de spin :

$$\begin{aligned} \rho &= \frac{\rho_{\uparrow}\rho_{\downarrow}}{\rho_{\uparrow} + \rho_{\downarrow}}, \\ \rho_i &= \frac{m}{ne^2\tau_i} \quad i = \uparrow, \downarrow, \end{aligned} \quad (2.15)$$

où τ_i correspond au temps de relaxation pour le canal i . Il est possible d'exprimer formellement ces temps de relaxation [30].

Lorsque l'on tient compte des processus de spin-flip, 2.15 devient :

$$\rho = \frac{\rho_{\uparrow}\rho_{\downarrow} + \rho_{\uparrow\downarrow}(\rho_{\uparrow} + \rho_{\downarrow})}{\rho_{\uparrow} + \rho_{\downarrow} + 4\rho_{\uparrow\downarrow}}, \quad (2.16)$$

où $\rho_{\uparrow\downarrow}$ est le terme supplémentaire induit par les processus de spin-flip.

Ce modèle phénoménologique est bien adapté pour expliquer les effets de GMR. On peut voir l'effet de vanne de spin comme la commutation d'un état où les électrons de spin majoritaire sont les mêmes dans toutes les couches

magnétiques, à un état où les électrons sont alternativement majoritaires, puis minoritaires. La résistivité du premier état est alors décrite par le modèle à deux courants comme deux résistances ρ_{\uparrow} et ρ_{\downarrow} en parallèle, alors que le deuxième état correspond aux résistances en série. La résistivité du système est donc augmentée dans l'état antiparallèle.

Il est à noter que l'amplitude des effets de GMR résulte d'effets de diffusion dépendante du spin aux interfaces ainsi qu'à l'intérieur des matériaux ferromagnétiques. Pour une description détaillée des effets de courbure de bandes aux interfaces ainsi que de l'accumulation de spin, le lecteur pourra se référer à [32].

Aussi, le formalisme de Landauer-Büttiker a été utilisé par Bauer [8] et Schep *et al.* [79] pour calculer le transport dans des multicouches magnétiques. L'adaptation de la formule de Landauer (voir plus loin) à ce cas se fait simplement en considérant que les coefficients de transmission entre les modes dépendent du spin. Cette méthode leur a permis de montrer que le transport balistique dans des multicouches magnétiques peut donner lieu à de fortes magnétoresistances (jusqu'à 200% pour Fe/Cr[80]) pour peu que l'on tienne compte de manière rigoureuse de la structure de bande des matériaux.

2.2.4 La magnétoresistance anisotrope

L'effet de diffusion d'une population d'électrons polarisés en spin par des atomes eux aussi magnétiques engendre une dépendance angulaire de cette diffusion. Dans un ferromagnétique, on a vu que l'un des états de spin est beaucoup plus diffusé que l'autre (modèle de Mott). Dans le processus de diffusion, le couplage spin-orbite fournit un mécanisme de mélange des spins où un état s de spin donné peut aussi être diffusé vers l'état d de spin opposé avec une probabilité qui dépend de l'angle que fait le courant avec l'aimantation [85, 16, 56]. La résistance résultante est donc anisotrope et appelée AMR. Elle est définie de la manière suivante :

$$\frac{\Delta\rho}{\rho} = \frac{\rho_{\parallel} - \rho_{\perp}}{\frac{1}{3}\rho_{\parallel} + \frac{2}{3}\rho_{\perp}}, \quad (2.17)$$

où ρ_{\parallel} et ρ_{\perp} sont prises à $B = 0$. Comme le couplage spin-orbite est plus grand quand le courant est parallèle au spin du diffuseur, on obtient $\rho_{\parallel} > \rho_{\perp}$. Aussi, cet effet a une incidence sur les termes non-diagonaux du tenseur de résistivité. La composante transverse (au courant) de l'AMR est appelée à tort "l'effet Hall planaire".

Expérimentalement, deux contributions sont responsables de la variation de résistivité avec l'orientation du champ : l'AMR se rajoute à la magnétoresistance de Lorentz qui est elle aussi fonction de la direction du courant. Celle-ci provient de la dépendance angulaire de la force agissant sur les trajectoires électroniques (voir 2.10).

2.2.5 L'effet Hall extraordinaire

Dans un métal ferromagnétique, l'aimantation locale ajoute une contribution à l'effet Hall appelée *effet Hall extraordinaire*. Généralement la résistivité de Hall dans un ferromagnétique est décomposée de la manière suivante :

$$\rho_{\mathbf{H}} = R_0 \mathbf{B}_{\perp} + R_s \mathbf{M}_{\perp},$$

où B_{\perp} (M_{\perp}) représente la composante du champ magnétique (de l'aimantation) perpendiculaire au courant. Le terme extraordinaire est généralement un ou deux ordres de grandeur plus grand que l'effet Hall ordinaire. Ce dernier est uniquement visible à champ fort où la tension Hall extraordinaire est saturée.

Luttinger, en 1958, développa une théorie quantique basée sur des diffusions élastiques avec des impuretés et obtint la loi : $\rho_H = a\rho + b\rho^2$. Le premier terme est de nature classique et est appelé en anglais *skew scattering*. Il correspond à une diffusion avec une fonction de probabilité non symétrique par rapport à la direction de l'électron incident. Quant au deuxième, il est d'origine quantique et a pour nom, toujours en anglais, *side jump*. Ce dernier correspond à une diffusion non centrée sur le diffuseur, mais légèrement décalée. Dans les ferromagnétiques 3d, les deux mécanismes sont présents, mais le side jump semble prédominant (surtout à $T > 100K$).

2.3 Magnétorésistance de parois de domaines

2.3.1 Micromagnétisme

La physique microscopique peut, à partir de la structure électronique des éléments constitutifs, déterminer la norme de l'aimantation d'un matériau ferromagnétique. Elle ne fixe, en revanche, ni sa direction ni son sens (Weiss 1926). Le vecteur aimantation étant quasi-uniforme à l'échelle microscopique, la distribution du vecteur aimantation sera calculée à une échelle intermédiaire dite «mésoscopique». C'est le principe du micromagnétisme formulé dès 1935 par Landau et Lifshitz [54] et communément utilisé depuis l'après-guerre.

Ce calcul repose sur l'existence d'une fonctionnelle "énergie magnétique" dont la minimisation conduit à introduire un champ effectif. Les interactions contribuant à ce champ sont les suivantes :

L'interaction d'échange, on l'a vu, a pour première conséquence de fixer la norme de l'aimantation :

$$\vec{M}(\vec{r})^2 = M_s(T)^2 \quad (2.18)$$

mais elle favorise également une certaine certaine uniformité de la distribution d'aimantation, soit un terme de raideur dans l'énergie :

$$E_X = \frac{A}{M_s^2} \int \sum_{i,j} \left(\frac{\partial M_i}{\partial x_j} \right)^2 dV \quad (2.19)$$

L'interaction avec le champ extérieur donne le terme Zeeman :

$$E_Z = -\mu_0 \vec{H}_0 \cdot \int \vec{M} dV \quad (2.20)$$

L'existence d'un réseau cristallin sous-jacent et le couplage spin-orbite se traduisent la plupart du temps par un terme anisotrope (anisotropie magnéto-cristalline) :

$$E_K = \int e_K dV \quad (2.21)$$

e_K est la densité d'énergie magnéto-cristalline, reflétant la symétrie du réseau.

Enfin, l'interaction "classique" dipôle-dipôle donne un terme d'auto-interaction (énergie dipolaire ou magnétostatique). Contrairement aux trois autres contributions, l'interaction dipolaire a la propriété désagréable d'être à longue portée. Le calcul de \vec{H}_d nécessite donc la connaissance de la totalité de la distribution de l'aimantation et dépend de la forme de l'échantillon. Celle-ci s'écrit :

$$E_D = -\frac{\mu_0}{2} \int \vec{M} \cdot \vec{H}_d dV = \frac{\mu_0}{2} \int_{\text{espace}} H_d^2 dV \quad (2.22)$$

où \vec{H}_d est le champ dipolaire, ou champ de fuite, calculé à partir des lois de la magnétostatique.

Notons que d'autres contributions peuvent être ajoutées, en particulier celles de la magnétostriction et de nombreux effets d'interface (couplage d'échange entre couches, anisotropie de surface).

La détermination d'une configuration d'équilibre de l'aimantation revient à chercher un minimum local de l'énergie magnétique totale ($\frac{\delta E_T}{\delta \vec{M}} = 0$), avec la contrainte d'une norme fixe. où :

$$E_T = E_X + E_Z + E_K + E_d \quad (2.23)$$

Les premières études micromagnétiques ont montré que la compétition du champ dipolaire avec l'anisotropie magnétocristalline conduisait à la formation de régions d'aimantation uniforme (les domaines) séparées par de fines régions de transition (les parois de domaine). Elles se sont également intéressées au profil de l'aimantation dans les parois, en particulier dans les films minces. Le cas de motifs "découpés" dans une telle couche mince a été massivement étudié depuis les années 1980. Si le problème nécessite des simulations numériques de très grande taille dans le cas général, on peut, sous certaines conditions simplifier les équations d'équilibre grâce à une formulation bidimensionnelle.

Ce problème prend souvent la forme d'une équation différentielle du deuxième ordre. Dans le cas d'une plaque épaisse de matériau à anisotropie uniaxiale, les parois séparent des domaines d'aimantation opposée (parois à 180° , voir la figure 2.2). Leur profil est déterminé par un compromis entre l'échange (qui favorise une rotation lente de l'aimantation) et l'anisotropie (modèle de la **paroi de Bloch**), on obtient, dans le cas d'une anisotropie uniaxiale [42, p. 217] :

$$\sin \phi = \tanh \frac{x}{\delta_w} \quad (2.24)$$

$$\delta_w = \sqrt{\frac{A}{K_u}} \quad (2.25)$$

Où ϕ est l'angle entre l'aimantation et l'axe facile et δ_w est une évaluation de la largeur de la paroi.

Dans ces plaques épaisses, la structure de la paroi est donc dictée par deux effets de volume. A l'inverse, dans un film mince, les parois sont fortement influencées par l'effet démagnétisant des surfaces. Examinons par exemple le cas d'une couche très mince à anisotropie uni-axe planaire. Une rotation de l'aimantation dans le plan de la paroi entraînerait l'accumulation de charges sur les surfaces du film. L'aimantation a donc plutôt tendance à rester dans le plan de la couche, et à répartir les charges sur une plus grande distance (modèle de la

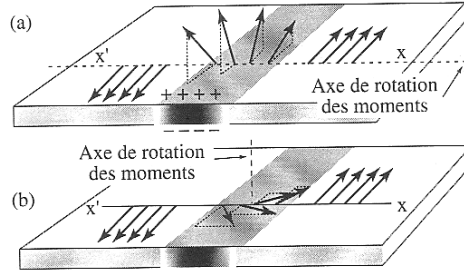


FIG. 2.2 – Profil de l'aimantation dans les parois de Bloch (a) et Néel (b) à 180° .

paroi de Néel [42, p. 238]). Le profil de l'aimantation dans cette paroi (représenté schématiquement fig. 2.2) est régi par un équilibre assez complexe entre les interactions dipolaires, d'échange et l'anisotropie. On peut séparer cette paroi en un "cœur" central de petite dimension et deux "queues". La structure du cœur est déterminée par la compétition entre l'échange, le champ démagnétisant du cœur (qui se réduit à une partie courte portée $-M_x$) et le champ dipolaire longue portée induit par les queues. Dans les queues, l'aimantation tourne lentement de manière à compenser le champ dipolaire longue portée induit par le cœur. On peut alors négliger le champ d'échange, ce qui réduit ce problème à une équation intégrale.

Enfin pour des films d'épaisseur intermédiaire, des distributions bidimensionnelles de l'aimantation s'avèrent plus favorables que les parois de Bloch ou de Néel [42, p.245-271]. Un "diagramme des phases" de ces types de parois est représenté sur la figure 2.2, à côté de leurs représentations schématiques.

2.3.2 Les premiers travaux

Les mesures préliminaires

Des expériences de transport électrique, effectuées sur des whiskers de fer (aiguille cristallisée de quelques millimètres de long et quelques centaines de microns de large), ont montré que la magnétorésistance à bas champ pouvait atteindre des valeurs de plusieurs dizaines de %. La résistance induite par les parois de domaines fut une des explications avancées à l'époque pour expliquer en partie l'amplitude du phénomène.

Modèle de Cabrera et Falicov

Ce modèle est une tentative pour expliquer la magnétorésistance très élevée observée dans des "whiskers" de fer lorsque l'on applique un champ magnétique faible (entre 0 et 100G). Isin *et al.* [46] puis Taylor *et al.* [89] invoquèrent la possibilité que l'essentiel de la résistance à champ nul provienne de la diffusion des électrons par les parois magnétiques entre domaines d'aimantations différentes.

L'hypothèse de Cabrera et Falicov [14] est que le libre parcours moyen l est beaucoup plus grand que la largeur de la paroi d_w . D'autre part, la surface de Fermi est supposée sphérique (nous avons vu que cette hypothèse est loin d'être vérifiée dans les ferromagnétiques). Pour être cohérent, il faut de plus supposer

que le « splitting d'échange » est beaucoup plus petit que l'énergie de Fermi. Les rayons des sphères de Fermi des électrons \uparrow et \downarrow sont alors quasiment identiques. Les auteurs font le calcul dans les deux conditions $2\mu_0 B_0 \ll E_F$ et $2\mu_0 B_0 \approx E_F$. Cette dernière tient mieux compte des propriétés des métaux ferromagnétiques, mais n'est pas cohérente avec le modèle des électrons libres.

Les auteurs considèrent la paroi comme un dioptré plan et calculent les coefficients de réflexion et transmission au travers de cette paroi dans deux cas limites :

- la paroi a une largeur indéterminée, mais l'écart entre la densité d'état des spins up et des spins down est très faible ;
- la paroi a une largeur telle que $k_F \lambda \ll 1$ mais l'écart entre la densité d'état des spins up et des spins down est variable.

Dans le premier cas, les auteurs trouvent que la variation de résistivité est quasi-nulle. Dans le second cas, qui n'est pas très réaliste (la longueur d'onde de Fermi est de l'ordre de l'angström, alors que les longueurs de paroi typiques sont plutôt de l'ordre de la dizaine de nanomètre), ils obtiennent des résultats correspondant aux valeurs de magnétorésistance observés dans les « whiskers » de fer [46, 89], pour un rapport entre les densités d'état au niveau de Fermi entre les deux populations de spin important (compris entre 2 et 3), mais compatible avec les rapports réels.

Modèle de Berger

Berger [10] propose *a contrario* du modèle précédent un passage adiabatique de l'électron au travers de la paroi. En considérant que lors de son passage au travers de la paroi, l'électron dans son mouvement de précession autour du champ local s'écarte très peu de cette direction, Berger arrive à la conclusion que l'augmentation de résistance due à une paroi magnétique est négligeable.

2.3.3 Les travaux récents

Expérience et modèle basé sur la diffusion dépendant du spin

C'est en 1995 que j'ai entrepris de mesurer la résistance induite par les parois de domaines dans des couches minces de Co et Ni. Inspiré par les expériences de la GMR, il semble naturel de penser que la traversée d'une paroi ne peut se faire sans l'apparition d'une diffusion accrue générée par la diffusion dépendante du spin dans une région où l'aimantation varie localement. Ma première idée a été de penser que puisque les largeurs de parois sont de l'ordre de grandeur des longueurs de diffusion de spin, une grande partie des spins électroniques devraient survivre jusqu'à atteindre le domaine d'aimantation opposée. La diffusion correspondante devrait donc être semblable à celle observée dans les interfaces des multicouches GMR.

La difficulté de l'expérience est due à la faible densité de parois dans les couches d'éléments 3d. Leur effet est en série avec de larges domaines dans lesquels la moindre variation d'AMR peut facilement dominer les variations de résistance. Comme l'AMR dépend du cosinus au carré de l'angle entre les lignes de courant et l'aimantation locale, l'idée était de réaliser deux mesures à 90° et de les ajouter. La somme des effets d'AMR dans les domaines à aimantation planaire donne un terme en $\cos^2(\theta) + \cos^2(\theta + 90^\circ)$ qui est une constante. Ainsi, les

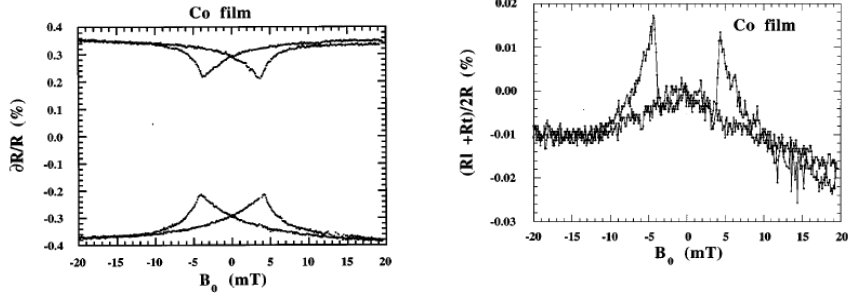


FIG. 2.3 – Résistances en fonction du champ pour le Co et leur somme qui met en évidence les contributions des parois.

contributions résistives dues aux domaines ne viennent pas "polluer" la somme des deux résistances. La figure 2.3 présente les résistances mesurées dans les deux géométries dans le Co et le Ni. La courbe de la variation en champ de la somme des résistances présente deux pics aux champs coercitifs qui sont donc attribués à l'effet des parois.

Malheureusement, cette résistance additionnelle, une fois ramenée par unité de longueur de paroi, est plus d'un ordre de grandeur au dessous des effets attendus de GMR. Il est donc évident que le modèle simple d'injection de spin n'est pas valable. L'élément manquant à cette vision des choses est apparu lors de discussions avec John Gregg (du Clarendon lab. à Oxford) : j'avais oublié Landau-Lifshitz ! Tout comme un neutron qui entre dans un champ magnétique tournant, l'électron doit se mettre à précesser lors de sa traversée d'une région où l'aimantation tourne. Malheureusement, le champ vu par les électrons de conduction n'est pas l'induction magnétique B , mais bien le champ d'échange, qui est beaucoup plus fort ! La fréquence de précession du spin est alors donnée par $\nu_S = E_{ex}/\hbar$ avec E_{ex} le splitting de bande dû à l'interaction d'échange. Cette fréquence est à comparer à la fréquence de rotation de l'aimantation locale vue par l'électron. Celle-ci est donnée simplement en estimant que l'électron traverse la paroi de largeur d_w à la vitesse de Fermi v_F : $\nu_{wall} = v_F/2d_w$. Si ces deux fréquences sont du même ordre de grandeur, alors le passage de l'électron dans la paroi n'est ni instantané, ni adiabatique. La trajectoire du vecteur spin électronique est facilement calculable grâce au parallèle avec la RMN. La précession de spins autour de la direction d'un champ tournant est un problème classique traité dans le livre d'Abragam par exemple [1]. Le résultat est que le spin de l'électron précesse alors autour d'un champ effectif qui fait un angle ϕ_0 avec l'aimantation locale dépendant des deux fréquences pertinentes. Dans une approximation où la paroi est large ($\nu_S > \nu_{wall}$), la direction du spin parcourt un cône qui retrouve la direction du moment local après chaque précession complète. Le mouvement du spin électronique est présenté fig. 2.4 dans le référentiel du laboratoire. Cette double rotation est plus facile à visualiser dans un référentiel tournant lié au moment local et présenté fig. 2.5.

Dans les modèles de la GMR, les résistances additionnelles dues à la diffusion de spin dépendent de l'angle entre le moment local et les spins électroniques. Il s'agit donc de tenir compte de l'angle moyen φ_0 que fait le spin de l'électron

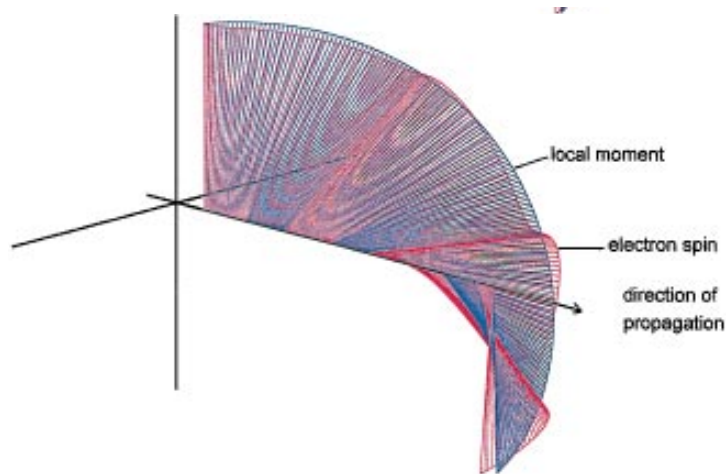


FIG. 2.4 – Simulation de la précession du spin électronique (en rouge) lors de sa traversée d'une paroi de domaines dans laquelle la direction de l'aimantation tourne à vitesse constante (en bleu).

b

F

b

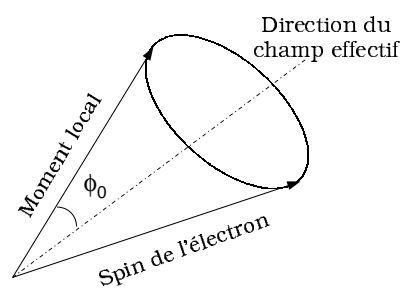


FIG. 2.5 – Précession du spin électronique dans le référentiel lié au moment local.

p

avec l'aimantation locale. Cet angle est responsable d'une diminution du libre parcours moyen de l'électron dans la paroi qui peut s'exprimer de la manière suivante [11] :

$$l_\theta = \frac{\bar{l}}{1 + p^2 + 2p \cos(\theta)},$$

où p est le rapport de diffusion dépendant du spin et \bar{l} le libre parcours moyen.

L'angle moyen du spin électronique avec l'aimantation locale se calcule facilement dans la limite où celui-ci est petit et vaut :

$$\langle \varphi_0 \rangle = \frac{\pi \hbar v_{F\perp}}{E_{ex} d_w}.$$

Ainsi l'augmentation de résistivité a pour expression :

$$\frac{\Delta R_w}{R_w} = \frac{2p}{(1-p)^2} (1 - \langle \cos \theta \rangle).$$

Or $1 - \langle \cos \theta \rangle \approx 1 - \cos^2 \varphi_0 = \varphi_0^2$, ce qui donne comme expression pour l'excès de résistance durant la traversée de la paroi :

$$\frac{\Delta R_w}{R_w} = \frac{2p}{(1-p)^2} \left(\frac{\pi \hbar v_{F\perp}}{E_{ex}} \right)^2 \frac{1}{d_w^2}.$$

L'accord trouvé entre les mesures et le modèle est tout à fait convainquant puisque l'effet résistif a pu être expliqué à 20% près pour Co et Ni.

À la suite de ces premiers travaux, des systèmes à plus grande densité de parois ont été recherchés. John Gregg a trouvé dans des films minces de cobalt épitaxiés à anisotropie magnétocristalline perpendiculaire à la couche, un système mieux adapté. Non seulement la densité de parois y est grande, mais aussi le courant électrique qui parcourt la couche mince est partout perpendiculaire à l'aimantation. On est donc dans le cas idéal où la résistance anisotrope est minimale et constante sauf dans les parois. Gregg *et al.* [36] ont, comme Viret *et al.* [103], mesuré une contribution positive des parois à la magnétorésistance et du même ordre de grandeur. Toutefois, ce résultat a été critiqué par Rüdiger *et al.* car l'anisotropie magnétocristalline du cobalt dans ces couches n'est pas suffisante pour que l'axe de facile aimantation soit réellement perpendiculaire. La couche présente alors des domaines de fermeture, appelés domaines de fermeture de Néel, dont l'aimantation est orientée dans le sens de la couche. Ceux-ci ajoutent donc une contribution d'AMR aux mesures dont Rüdiger *et al.* [77] ont montré qu'elles pouvaient en elles-mêmes expliquer l'accroissement de résistance.

Modèle de Levy et Zhang

Ce modèle comporte les mêmes ingrédients, c'est à dire un effet de type GMR dû à l'angle entre le spin de l'électron et le moment local. Toutefois, le calcul est quantique et basé sur le hamiltonien de la GMR :

$$H_0 = -\frac{\hbar^2 \nabla^2}{2m} + V(r) + E_{ex} \boldsymbol{\sigma} \cdot \mathbf{M}(r), \quad (2.26)$$

où $V(\mathbf{r})$ est le potentiel périodique cristallin, E_{ex} est le splitting d'échange, σ est l'opérateur de spin de l'électron et $\mathbf{M}(\mathbf{r})$ un vecteur unité pointant dans la direction de l'aimantation locale. Le potentiel de diffusion des électrons est donné par :

$$V_{scatt} = \sum_i [v + j\sigma \cdot \mathbf{M}(\mathbf{r})] \delta(\mathbf{r} - \mathbf{r}_i), \quad (2.27)$$

où \mathbf{r}_i est la position d'une impureté et j représente la dépendance en spin du potentiel diffuseur. La fonction d'onde des électrons est décrite par un spineur à deux composantes $\Psi(\mathbf{r})$ fonction de la position \mathbf{r} , $\phi_{\uparrow(\downarrow)}(\mathbf{r})$ étant la composante « up » (respectivement « down »).

Dans les systèmes où l'aimantation est constante en direction, l'axe de quantification du spin σ est $\mathbf{M}(\mathbf{r}) = M_z$. Si un autre axe a été choisi, le Hamiltonien équation 2.26 peut être diagonalisé en faisant tourner l'opérateur σ pour être parallèle à M_z ,

$$\Psi(\mathbf{r}) = R_\theta \begin{pmatrix} \phi_\uparrow(\mathbf{r}) \\ \phi_\downarrow(\mathbf{r}) \end{pmatrix}, \quad (2.28)$$

où $R_\theta \equiv \exp(-i\frac{\theta}{2}\hat{n} \cdot \sigma)$ et \hat{n} est l'axe de rotation, de telle manière que $\sigma(\theta) \cdot \hat{M} = \sigma_z$. Le Hamiltonien ainsi transformé devient diagonal pour les variables de spin.

Dans une paroi, la direction de l'aimantation varie et est une fonction de la distance. L'angle de rotation dans l'équation 2.28 devient donc une fonction de la position ainsi que l'opérateur de rotation. Comme la position et l'impulsion sont des variables qui ne commutent pas, l'opérateur de rotation utilisé pour rendre le Hamiltonien de l'équation 2.26 diagonal ne commute plus avec l'opérateur d'énergie cinétique. Il faut alors remplacer le terme d'énergie cinétique de l'équation 2.26 par :

$$R_\theta^{-1} \frac{\hbar^2 \nabla^2}{2m} R_\theta = \frac{\hbar^2 \nabla^2}{2m} + V_{pert}, \quad (2.29)$$

où

$$\begin{aligned} V_{pert} &= R_\theta^{-1} [P^2/2m, R_\theta] \\ &= \frac{\hbar^2}{2m} (\sigma \cdot \hat{n}) (\nabla \theta) \cdot p - \frac{i\hbar^2}{4m} (\sigma \cdot \hat{n}) \nabla^2 \theta \\ &\quad + \frac{i\hbar^2}{8m} |\nabla \theta|^2. \end{aligned} \quad (2.30)$$

Le terme additionnel V_{pert} , créé par la rotation de l'aimantation dans la paroi, n'a pas d'états propres purs en spin. Ainsi le terme V_{scatt} va diffuser les électrons d'un état à l'autre. C'est ce mélange des deux canaux de conduction qui est à l'origine de l'augmentation de résistance. Pour estimer quantitativement cet accroissement de résistance, Levy *et al* considèrent une paroi à 180° , l'aimantation tournant continûment sur une distance d . Au premier ordre en V_{pert} , les états propres de $H_0 + V_{pert}$ sont :

$$\Psi_\uparrow(\mathbf{k}, \mathbf{r}) = \alpha^{-2}(k_x) \left[R_\theta \begin{pmatrix} e^{i\mathbf{k}_\uparrow \cdot \mathbf{r}} \\ 0 \end{pmatrix} - \frac{ik_x}{k_F} \xi R_\theta \begin{pmatrix} 0 \\ e^{i\mathbf{k}_\uparrow \cdot \mathbf{r}} \end{pmatrix} \right], \quad (2.31)$$

$$\Psi_\downarrow(\mathbf{k}, \mathbf{r}) = \alpha^{-2}(k_x) \left[R_\theta \begin{pmatrix} 0 \\ e^{i\mathbf{k}_\downarrow \cdot \mathbf{r}} \end{pmatrix} + \frac{ik_x}{k_F} \xi R_\theta \begin{pmatrix} e^{i\mathbf{k}_\downarrow \cdot \mathbf{r}} \\ 0 \end{pmatrix} \right], \quad (2.32)$$

où le coefficient $\alpha^{-2}(k_x)$ et les énergies propres des fonctions d'ondes sont données par :

$$\alpha^{-2}(k_x) = 1 + (\xi k_x/k_F)^2 \quad (2.33)$$

$$\epsilon_{k\sigma} = \frac{\hbar^2 k_\sigma^2}{2m} + \sigma E_{ex} \quad \text{où } (\sigma = \pm \text{ ou } \uparrow\downarrow) \quad (2.34)$$

$$\xi \equiv \pi \hbar^2 k_F / 4mdE_{ex}. \quad (2.35)$$

Dans le cadre d'une approximation adiabatique (correspondant au modèle de Berger) seul le premier terme des expressions (2.31) et (2.32) serait gardé. C'est le second terme de ces expressions qui permet d'aller au delà de cette approximation. La résistivité est alors évaluée en utilisant la théorie de Boltzmann du transport électrique, et en négligeant la réflexion des électrons incidents sur la paroi. Levy et Zhang calculent donc l'excès de résistance dû à la paroi pour les deux directions possibles du courant : parallèle (CIW) et perpendiculaire (CPW) à la paroi :

$$\rho_{CIW} = \rho_0 \left[1 + \frac{\xi^2}{5} \frac{(\rho_0^\uparrow - \rho_0^\downarrow)^2}{\rho_0^\uparrow \rho_0^\downarrow} \right] \quad (2.36)$$

$$\rho_{CPW} = \rho_0 \left[1 + \frac{\xi^2}{5} \frac{(\rho_0^\uparrow - \rho_0^\downarrow)^2}{\rho_0^\uparrow \rho_0^\downarrow} \left(3 + \frac{10\sqrt{\rho_0^\uparrow \rho_0^\downarrow}}{\rho_0^\uparrow + \rho_0^\downarrow} \right) \right]. \quad (2.37)$$

où $\rho_0^{-1} = 1/\rho_0^\uparrow + 1/\rho_0^\downarrow$ est la résistivité du métal sans paroi.

Il est intéressant de noter que ce résultat est cohérent avec le calcul du paragraphe précédent où la variation de la résistivité dans la paroi est en $(k_F/E_{ex}d_w)^2$. De plus, la comparaison entre CPW et CIW donne pour le rapport des MR :

$$\frac{MR_{CPW}}{MR_{CIW}} = 3 + \frac{10\sqrt{\rho_0^\uparrow \rho_0^\downarrow}}{\rho_0^\uparrow + \rho_0^\downarrow}. \quad (2.38)$$

Il est intéressant d'estimer les valeurs de R_{CIW} et R_{CPW} dans le cas du fer, du cobalt et du nickel. Nous prendrons pour les paramètres les valeurs numériques du tableau 2.1.

TAB. 2.1 – Valeur de la résistance de paroi dans le cas du courant dans la paroi et perpendiculaire à la paroi. Les valeurs des paramètres utilisés sont rappelées.

	Fe	Ni	Co
Épaisseur de la paroi (nm)	40	100	15
Vecteur d'onde de Fermi (\AA^{-1})	1.71	1.75	1.75
ξ	0.035	0.035	0.12
$p = \rho_0^\uparrow/\rho_0^\downarrow$	10	5	10
$R_{CIW}(\%)$	0.22	0.20	1.05
$R_{CPW}(\%)$	1.29	1.21	7.11

Modèle Balistique de Bauer

Bauer *et al.* [8] ont calculé de manière *ab-initio* la diffusion d'électrons de conduction sur des parois de domaines sans impuretés dans le Ni, Co et Fe en suivant Cabrera et Falicov [14]. Ils se basent néanmoins sur des structures de bandes réalistes. Les propriétés de transport sont calculées à l'aide de fonctions de Green spécifiques [40], à partir de la théorie de la fonctionnelle de densité dans l'approximation locale, en tenant compte des variables de spin [41].

Bauer *et al.* se placent dans une situation où les dimensions de l'échantillon sont plus faibles que le libre parcours moyen l dû aux défauts. Ces résultats sont applicables à des contacts de diamètre d petit devant l . La quantification latérale du système n'est pas considérée puisque $d \gg l_F$ où l_F est la longueur d'onde de Fermi.

Ils calculent alors la conductivité de contact au sens de Sharvin [81] dans le formalisme de Landauer, c'est à dire

$$G = \frac{e^2}{h} \sum_{k_{\parallel}} \sum_{\mu\nu} |t_{\nu\mu}(k_{\parallel})|^2,$$

où k_{\parallel} est un vecteur de Bloch parallèle à la paroi, conservé au cours de la transmission. L'amplitude de transmission au travers de la paroi d'un état $k_{\parallel}\mu$ entrant vers un état $k_{\parallel}\nu$ sortant est $t_{\nu\mu}(k_{\parallel})$.

Dans les calculs avec le formalisme de Landauer, les coefficients de réflexion et de transmission des électrons définissent une matrice de transfert, \mathbf{T} :

$$\mathbf{T} = \begin{pmatrix} T_L - R_R(T_R)^{-1}R_L & R_R(T_R)^{-1} \\ (T_R)^{-1}R_L & (T_R)^{-1} \end{pmatrix}. \quad (2.39)$$

Les matrices de transmission sont calculées dans la base nécessaire au calcul de structure de bande suivant la méthode détaillée dans [91]. En terme d'états de Bloch, qui ne sont pas diffusés par le cristal, la matrice de transmission est diagonale.

Il est notable que les MR obtenues ($\sim 0.1\%$) sont un ordre de grandeur plus petites que celles des modèles dérivés de la GMR.

Mesure de la résistance de paroi dans le Fer

Rüdiger *et al.* ont effectué des mesures de magnétorésistance sur des couches de fer épitaxié dans lesquelles ils ont gravé des fils de 200 nm à 2 μm de large [76]. En désaimantant leur ligne parallèlement et perpendiculairement à son axe, ils ont pu faire varier la quantité de domaines et l'orientation des aimantations des domaines. Ces auteurs ont réussi à déterminer une température à laquelle les contributions dues au couplage spin-orbite (AMR) et celles dues à la magnétorésistance de Lorentz se compensent à champ appliqué nul. L'analyse simultanée de la configuration en domaines magnétiques des fils et de la valeur de la magnétorésistance à champ nul leur permet de conclure à une contribution négative des parois à la magnétorésistance. Ces résultats sont à l'origine du regain d'activité dans ce domaine, en particulier sur le plan théorique. Du point de vue de l'expérience, il est toutefois bon de noter que l'induction B dans les domaines à champ nul est proche de M partout (les champs démagnétisants sont presque nuls). L'extrapolation à B nul avec la règle de Kohler est alors critiquable car

les variations du champ démagnétisant avec la configuration magnétique ne sont pas prises en compte.

Autres modèles

D'autres auteurs ont proposé des modèles pour la résistance de paroi. En particulier, Tatara *et al.* [88] tiennent compte dans leur calcul des corrections de localisation faible. En effet, à basse température, lorsqu'un électron est diffusé par des impuretés, il existe une probabilité que cet électron revienne sur lui-même, après un certain nombre de diffusions, et interfère destructivement avec lui-même. Ce phénomène est appelé "localisation faible", car il induit une augmentation de résistivité, et se rapproche de la localisation par le fait que la particule se trouve comme piégée sur son site. La localisation faible est brisée par application d'un champ magnétique assez élevé. En effet le champ magnétique induit un déphasage de la fonction d'onde ce qui a pour effet de détruire les interférences.

Tatara *et al.* calculent donc ces corrections et trouvent qu'une paroi diminue la localisation faible, car l'aimantation interne variant rapidement à l'intérieur de la paroi, les déphasages successifs ne s'ajoutent pas de manière cohérente. La résistance dans une paroi magnétique diminue donc. L'amplitude de l'effet est très faible, de l'ordre de 0.001 %. Toutefois, le calcul effectué ne tient pas compte de l'asymétrie de spin (différence de temps de relaxation entre les deux orientations de spin).

Brataas *et al.* [12] ont repris les calculs de Tatara *et al.* en suivant le même cheminement. Ils ont, en revanche, tenu compte de l'asymétrie de spin. Ils aboutissent à un résultat assez voisin de celui de Levy *et al.* dans le cas où le splitting de bande est grand. En considérant l'effet conjugué de la variation du potentiel chimique dépendant du spin et l'asymétrie de la diffusion dépendante du spin, il apparaît que la MR de paroi peut être positive ou négative selon les valeurs de l'asymétrie de spin.

2.3.4 Mesure de la résistance de paroi dans le FePd

Ravelosona *et al.* [74] ont les premiers utilisé des couches d'alliage ordonné FePd (avec des facteurs de qualité supérieurs à 1). L'anisotropie perpendiculaire y est si forte que les parois sont fines, 8nm, (donc la MR présumée doit être grande) et leur densité est grande. Leurs résultats indiquent que la magnéto-résistance de paroi est positive, et d'une amplitude cohérente avec les modèles basés sur la GMR.

Lors de deux expériences récentes, nous avons aussi utilisé ce système (FePd) dans une géométrie intéressante. En effet, dans certaines conditions de croissance, il est possible de synthétiser des couches de FePd dans lesquelles les domaines sont alignés. Par lithographie et gravure, il a donc été possible de définir deux géométries : l'une où le courant est parallèle et l'autre perpendiculaire aux parois. Les résistances mesurées dans ces deux configurations [102] ont permis de comparer les MR_{CIW} et MR_{CPW} qui sont en bon accord avec les prédictions de Levy *et al.*. Cette première mesure permet donc de valider en signe, amplitude et anisotropie les modèles basés sur la diffusion dépendant du spin.

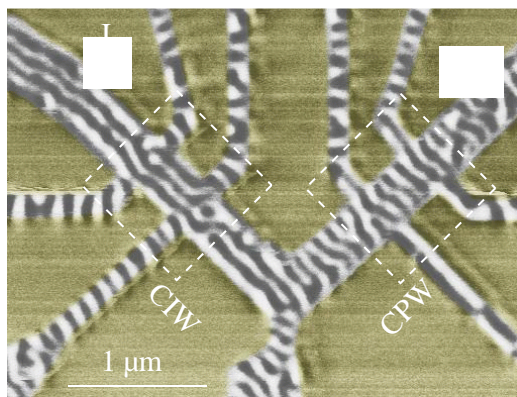


FIG. 2.6 – Image MFM de la nanostructure de FePd dans son état vierge. Une paroi sépare chaque domaine up (blanc) et down (noir).

La deuxième expérience sur ce système a eu pour but de démontrer que la MR mesurée dans le FePd est bien purement une MR de paroi. Aussi, l'élaboration d'une nanostructure en FePd permet-elle d'observer une discrétisation des effets qui valide l'amplitude et l'asymétrie des résistances. En effet, le problème fondamental le plus ardu de la mesure d'une résistance de paroi réside dans l'extraction de l'effet lui-même. Plus précisément, toute mesure de MR de paroi contient des contributions des domaines, comme l'AMR ou la MR de Lorentz, qu'il est presque impossible d'enlever proprement. Avec la géométrie présentée sur l'image MFM de la fig. 2.6, le nombre de parois mesurées est connu.

Les marches observées sur la variation de résistance en fonction du champ (fig. 2.7) peuvent donc facilement être associées à la disparition des parois. Aussi, il est remarquable que la résistance mesurée ne varie que très peu entre les sauts, alors que le champ interne dans les domaines change. Cette mesure apporte donc la preuve que c'est bien la résistance de la paroi qui domine la mesure à bas champ. On notera sur la courbe "CPW" que les disparitions de parois sont associées à des sauts "simples" à bas champ et "doubles" à champ plus fort. Cet effet est dû au fait que les parois disparaissent d'abord dans les contacts, puis dans la partie droite du segment, comme nous indique l'effet Hall. A l'intérieur des contacts, la mesure résistive est biaisée par un manque d'efficacité qui se traduit par l'introduction d'un coefficient qui dépend de la position exacte de la paroi dans le contact. On peut montrer que ce coefficient varie de 0 (au bord extérieur du contact) à 1 (au bord intérieur du contact) en passant par une nette inflexion à 0.5 (au centre du contact). Ainsi, des mesures sur la nanostructure de FePd nous pouvons conclure que les domaines minoritaires disparaissent séquentiellement enlevant du même coup deux parois. L'aimantation commence par se saturer dans les contacts où la disparition de deux parois correspond à un saut résistif simple, puis dans le segment droit où chaque saut est double car les domaines minoritaires disparaissent.

Il convient de noter que l'effet Hall induit lui aussi un signal qui peut biaiser les conclusions. Il est notable que l'effet Hall induit des sauts à chaque retournement de domaine (c'est à dire disparition de paroi) au niveau des contacts

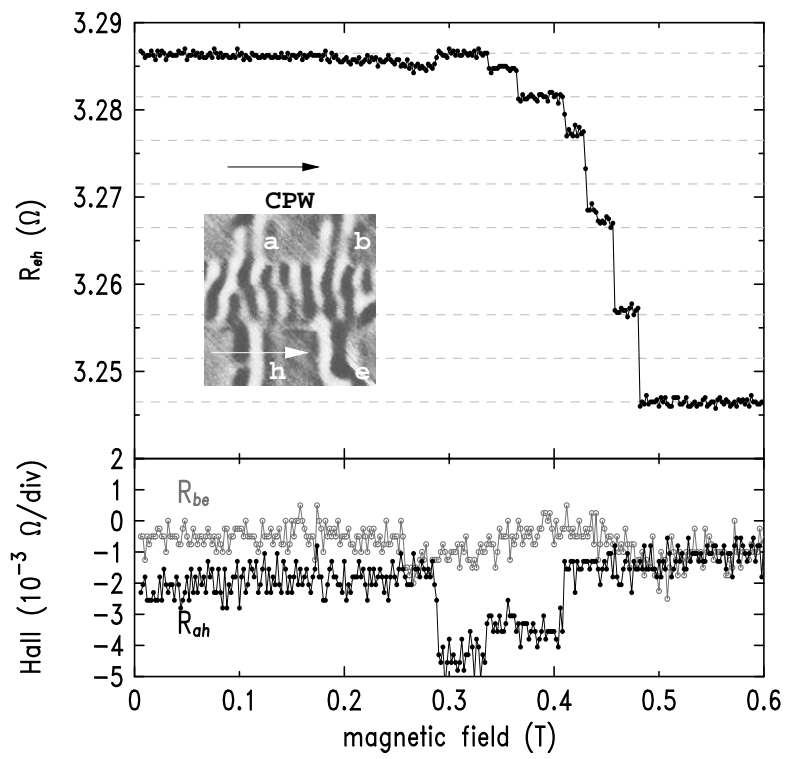


FIG. 2.7 – Mesure de la résistance de la nanostructure de FePd dans laquelle les sauts correspondent à la disparition de parois de domaines.

qu'il est important de mesurer. Nous avons vérifié dans le FePd que cet effet est plutôt faible à basse température, mais qu'il n'est certainement pas négligeable à température ambiante. Nous pensons que cette dernière mesure confirme les conclusions tirées du FePd qui se résument à une validation des modèles de Viret *et al.* et Levy *et al.*.

2.3.5 MR de paroi dans des géométries confinées

Une prédiction intéressante publiée par P. Bruno [13] concerne la taille d'une paroi de domaine dans une constriction. Celle-ci est sensée se réduire pour devenir du même ordre que la taille de la constriction. On a vu que, dans les modèles "GMR", plus la paroi est mince, plus l'effet résistif grandit. Aussi, avec l'évolution des techniques de la miniaturisation, il devient possible de se rapprocher des dimensions des parois (par exemple 100nm pour le Ni). Ainsi, plusieurs expériences ont été réalisées dans des nanofils de quelques dizaines de nm de diamètre [22, 109]. Les effets obtenus, ramenés à la résistance par paroi, sont très grands (supérieurs à 100 %). Cependant, ces mesures sont réalisées en deux contacts à cause de la méthode de croissance des nanofils dans les matrices de polymères. Aussi, comme la mesure brute donne des effets inférieurs au pour cent, des effets d'AMR ne peuvent être exclus.

D'autres systèmes composés de trous dans des barrières isolantes permettent d'atteindre des tailles de 10nm [27]. Les mesures de MR n'ont pourtant donné que des effets faibles et, qui plus est, négatifs. Cependant, là encore la géométrie de mesure est complexe et les lignes de courant mal définies.

C'est depuis les techniques de microscopies tunnel qu'il est possible de mesurer des contacts atomiques. A cause des très faibles longueurs de Fermi dans les métaux (de l'ordre de 2 Å), il est difficile d'atteindre des tailles permettant d'observer des effets de conductance quantique. Plusieurs techniques ont cependant démontré qu'elles étaient en mesure de générer une conductance quantifiée [25], dont celle des jonctions à cassure que nous utilisons au laboratoire.

Garcia *et al.* [33] ont mesuré la résistance entre deux fils de nickel mis en contact puis écartés. Les auteurs ont rapporté des magnétorésistances de plus de 200%, qu'ils attribuent à des parois bloquées au niveau des contacts ponctuels. Auparavant, Oshima *et al.* [67] avaient déjà montré que la quantification de la conductance dépend de l'état magnétique du matériau. Plus récemment, Ono *et al.* [68] ont clairement montré que des marches d'amplitude e^2/h dans l'état ferromagnétique de Ni pouvaient être commutées en $2e^2/h$ quand les deux bouts du contact atomique sont aimantés dans des directions opposées. Cette mesure est comprise [66] en considérant que l'introduction d'une très fine paroi dans le contact réintroduit les deux espèces de spin et rétablit la dégénérescence. La deuxième conséquence de l'introduction d'une très fine paroi est la création d'une marche de potentiel égale au couplage d'échange, E_{ex} . Pour des contacts ayant un grand nombre de canaux, le changement de conductance dépend du rapport entre l'énergie d'échange et l'énergie de Fermi [110], qui est typiquement de 10%. Lorsque la diamètre de la constriction diminue, l'énergie cinétique longitudinale décroît et peut devenir plus petite que le splitting d'échange. De grands effets magnétorésistifs sont alors prédits quand un seul canal de conduction est ouvert puisque l'introduction d'une fine paroi est à même de fermer ce canal [45]. Dans une approximation de milieu continu, ceci est possible pour une constriction de 3 Å. Cependant, ce diamètre correspond à une chaîne mono-atomique pour

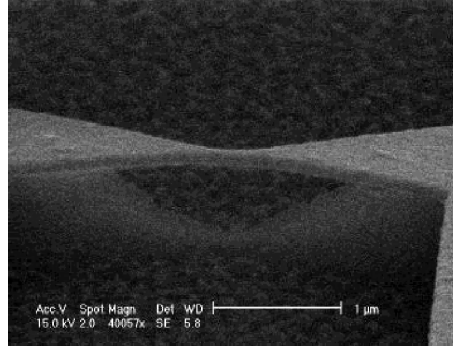


FIG. 2.8 – Image en microscopie électronique du pont de Ni suspendu.

laquelle plus d'un canal de conduction est ouvert pour les métaux 3d [26, 86]. On est donc en droit de se demander si cette prédiction peut être observée expérimentalement. Dans des contacts ponctuels, les canaux de conduction sont définis par le recouvrement des orbitales des quelques atomes de la constriction. Dans le cas d'un contact monoatomique, le nombre de canaux de conduction est généralement proche du nombre d'électrons de valence [26]. Le Ni est dans une configuration $4s^2 3d^8$ qui peut générer 4 canaux de spin down et 6 canaux de spin up. Les effets magnétorésistifs induits par l'introduction d'une paroi magnétique dans la constriction sont donc très probablement inférieurs aux prédictions.

Nous avons appliqué la technique des jonctions à cassure à l'étude du transport au travers d'un petit nombre d'atomes. Des ponts suspendus de Ni ont été réalisés par lithographie électronique et gravure sur un substrat élastique recouvert d'une couche isolante de polyimide (voir figure 2.8).

En pliant le substrat, il est alors possible de casser le pont et de revenir au contact tout en mesurant la résistance. Les courbes obtenues lors de ce retour au contact présentent des plateaux de conductance sur lesquels il est possible de se stabiliser (Fig. 2.9). On a alors la possibilité de mesurer la magnétorésistance dans différents régimes de transport quantique, selon le plateau de conductance choisi et pour différentes configurations atomiques stables.

On a eu ainsi la possibilité de faire des mesures dans le régime tunnel à travers le vide (Ni-V-Ni, à 350 kOhm, Fig. 2.10) qui donnent un effet inférieur à 5% et une résistance qui n'est pas minimum à la saturation. Il est probable que la MR obtenue résulte d'une combinaison de plusieurs effets comme la polarisation en spin et la magnétostriction.

Quoi qu'il en soit, ce résultat permet de définir une borne supérieure pour l'influence de la magnétostriction sur la mesure et démontre aussi l'excellente stabilité mécanique du système. Sur le premier plateau de conductance quantique (obtenu aux alentours de 28kOhm) nous avons mesuré, de manière reproductible, la variation de résistance lors de l'application d'un champ magnétique. Nous avons effectué deux types de mesures : avec le champ longitudinal et transverse à la direction du pont. La courbe de magnétorésistance (Fig. 2.11) pour Ni avec le champ transverse a une amplitude totale de 40%, donc très supérieure

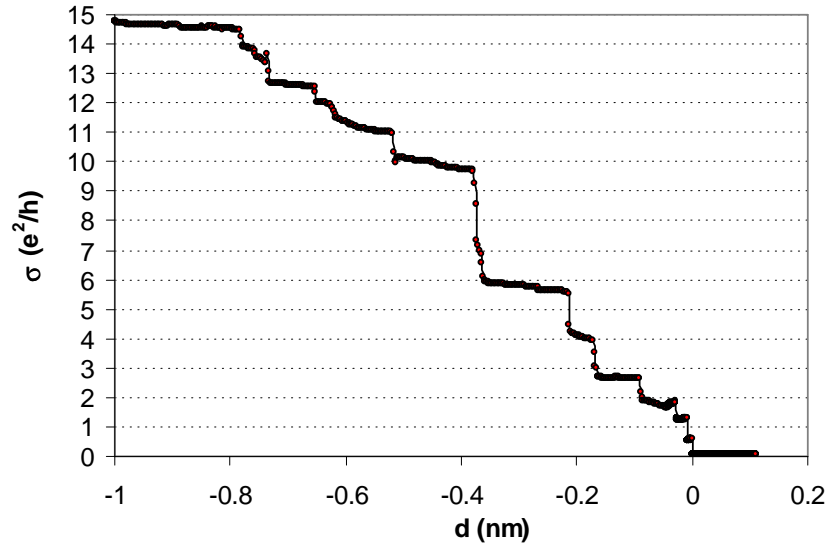


FIG. 2.9 – Plateaux de conductance obtenus en rapprochant les deux parties du pont suspendu.

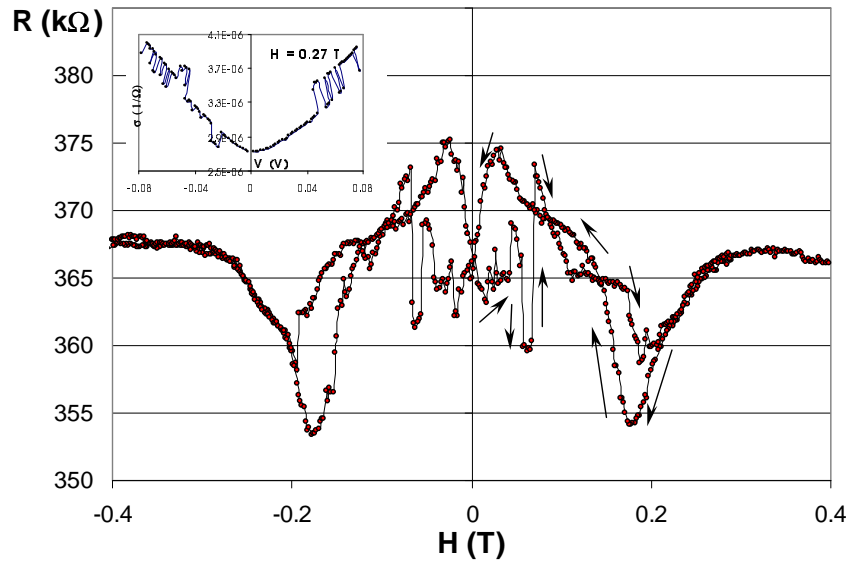


FIG. 2.10 – Résistance dans le régime tunnel. En encart : la variation de conductance est en V^2 , comportement classique des effets tunnel.

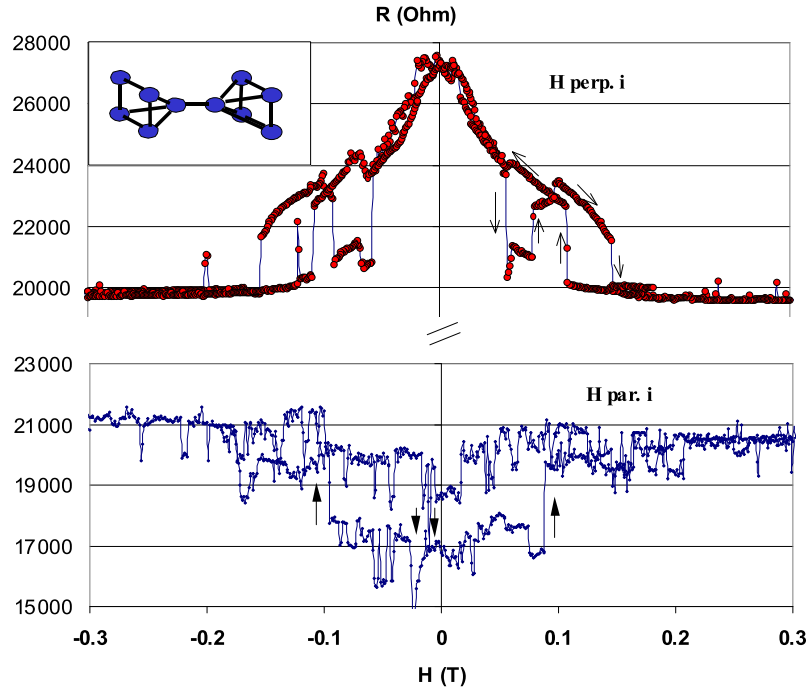


FIG. 2.11 – Résistance dans le régime de contact au travers un seul atome en fonction du champ magnétique appliqué (a) transverse et (b) longitudinal au contact. En encart est représenté la configuration présumée du contact [84].

aux MR mesurées dans les matériaux massifs. Elle est composée d'une variation continue sur laquelle se superposent des sauts discrets.

Nous avons interprété ces résultats comme étant dus à la superposition de deux effets : la variation continue qui témoigne du recouvrement des orbitales au niveau du contact et qui varie sous champ à cause du couplage spin-orbite, et les sauts qui résultent d'un changement de l'état stable de la configuration en spin des atomes du contact. L'effet obtenu avec un champ longitudinal dans la même configuration atomique (Fig. 2.11) est de 25% et de signe opposé (maximum à la saturation). Nous proposons qu'un mécanisme du type AMR soit responsable de la différence du signe de la MR mesurée. En effet, le couplage spin-orbite est à même de modifier le recouvrement des orbitales du contact. Celles-ci étant responsables de la transparence du canal de conduction, un léger changement dans leur recouvrement peut générer des effets résistifs importants. Dans le but de mieux comprendre l'état magnétique du contact, nous avons effectué des calculs micromagnétiques (OOMMF) à une échelle mésoscopique. Ceux-ci, bien qu'étant instructifs, ne permettent pas de modéliser la configuration en spin à l'échelle atomique. Nous développons actuellement un support théorique pour le calcul des configurations de spin stables des quelques atomes de Ni qui

composent la jonction.

2.3.6 Conclusions

En conclusion, les mesures publiées actuellement sur la magnétorésistance de paroi sont toujours très incertaines. Nous pensons que beaucoup d'entre elles sont entachées d'erreurs dues aux contributions des domaines (principalement de l'AMR et de l'effet Hall), souvent dominantes dans les mesures. Nous pensons avoir trouvé dans le FePd un système idéal qui a permis de mettre en évidence des contributions résistives dues à la diffusion dépendant du spin. Les résistances induites par les parois sont en bon accord avec le modèle que nous avons établi il y a quelques années.

Chapitre 3

Magnétisme et transport dans les oxydes magnétiques

Ce chapitre reprend mes travaux sur les manganites du type $\text{La}_{1-x}\text{Ca}_x\text{MnO}_3$. Cette famille de composés est présentée et les effets magnétorésistifs seront analysés plus en détail. Le lecteur notera qu'une bonne partie de ce chapitre est tirée de l'article de revue dont je suis le coauteur : "mixed valence manganites" par J.M.D. Coey, M. Viret and S. von Molnár [18].

3.1 Les pérovskites

La structure cristallographique pérovskite ABO_3 est dérivée d'une maille cubique dans laquelle les anions oxygène et les cations A sont en empilement compact, avec de petits cations (souvent 3d) occupant le centre des cubes en site B (voir figure 3.1). Les sites A offrent généralement des possibilités d'accommodation de divers ions, rendant ainsi possible l'apparition d'une valence mixte. Ainsi, les manganites à valence mixte résultent de solutions solides entre LaMnO_3 et CaMnO_3 de valences initiales $\text{La}^{3+}\text{Mn}^{3+}\text{O}_3^{2-}$ et $\text{Ca}^{2+}\text{Mn}^{4+}\text{O}_3^{2-}$. Les pérovskites avec La en site A et un ion 3d en site B sont des isolants transparents. Leur niveau de Fermi est dans le gap qui sépare la bande de valence composée des O_{2p} , du bas de la bande de conduction dérivée des orbitales vides $5d/6s$ du La^{3+} . Normalement, les niveaux $3d^{10}$ occupés se situent en dessous de la bande 2p alors que les niveaux vides d^0 sont près du haut du gap. Les niveaux d descendent progressivement en énergie en suivant la série des 3d du fait de leur charge nucléaire croissante. A un certain moment, le niveau de Fermi se situe dans une étroite bande d qui engendre une physique riche et intéressante du fait des fortes corrélations entre électrons. Traditionnellement, ces oxydes de métaux de transition peuvent être considérés comme des composés ioniques dans lesquels chaque ion 3d contient un nombre entier d'électrons localisés. Cette approche rend bien compte de nombreuses propriétés, en particulier de la formation des moments magnétiques. Les propriétés électroniques des oxydes de métaux de transition sont déterminées par une compétition entre différentes interactions d'amplitude comparables autour de 1eV. Schématiquement, on, distingue (i) l'interaction Mott-Hubbard U_{dd} , qui représente le coût énergétique de la création d'une excitation chargée de type $d^{n+1}d^{n-1}$ dans une

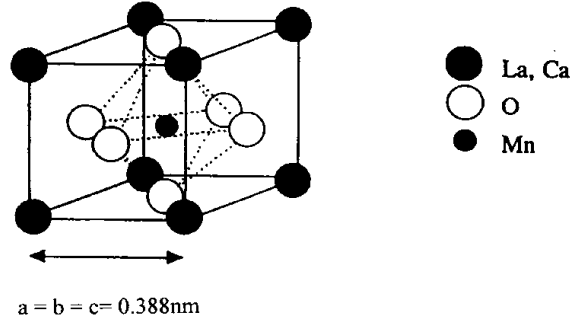


FIG. 3.1 – Structure cristalline de la maille perovskite cubique

matrice d'ions d^n ; (ii) l'interaction de transfert de charge, U_{pd} , représentant le coût du transfert d'un électron p de l'oxygène à un ion d voisin pour former une excitation de charge p^5d^{n+1} en partant de p^6d^n , (iii) l'intégrale de transfert t qui détermine la largeur de la bande d, W , (iv) l'interaction d'échange de Hund sur le même site, U_{ex} , qui correspond à l'énergie requise pour retourner le spin d'un électron d, (v) le champ cristallin Δ_{cf} et enfin (vi) l'effet Jahn-Teller correspondant à une déformation locale des octaèdres d'oxygène δ_{JT} . Les oxydes de métaux de transition peuvent être des isolants de type Mott-Hubbard ou à transfert de charge quand les corrélations électroniques sont telles que $U_{dd} > W$ ou $U_{pd} > W$, respectivement [116, 115]. La plupart des oxydes des premiers métaux 3d sont des isolants de Mott-Hubbard alors que de nombreux oxydes de la fin de la série 3d sont des isolants à transfert de charge dont le gap se réduit progressivement.

3.2 Structure électronique des manganites

Quand le cation en sites B est un ion manganèse, les composés sont les manganites qui font l'objet de cette étude. LaMnO_3 est le composé non dopé dans lequel le Mn en valence 3+ est situé au centre d'un octaèdre d'ions O^{2-} . Le diagramme des niveaux d'énergie électroniques est déterminé par les différentes énergies explicitées plus haut. Les corrélations électroniques qui donnent lieu à la règle de Hund pour l'ion libre sont influencées par le champ cristallin des oxygènes. En conséquence, les cinq orbitales d, qui peuvent chacune contenir un électron de chaque direction de spin, sont séparées par le champ cristallin en deux groupes : les orbitales $t_{2g} - d_{xy}, d_{yz}, d_{zx}$ dont les lobes pointent au centre des faces octaédriques, et les $e_g - d_{x^2-y^2}, d_{z^2}$ dont les lobes pointent vers les oxygènes voisins. Les premières sont plus basses en énergie à cause d'une plus faible répulsion des électrons par les orbitales des oxygènes, et le champ cristallin, Δ_{cf} , séparant les t_{2g} des e_g atteint 1.5 eV. Les corrélations intra-atomiques responsables de la première règle de Hund (S maximum) résultent en une séparation en énergie des orbitales \uparrow et \downarrow , U_{ex} , légèrement plus grande que le champ cristallin. L'ion divalent Mn^{2+} , est dans une configuration $3d^5$ très stable, $t_{2g}^3 \uparrow e_g^2 \uparrow$, avec des niveaux d à moitié remplis et une densité électronique de

symétrie sphérique avec $S=5/2$. Le manganèse trivalent est, lui en $3d^4, t_{2g}^3 \uparrow e_g^1 \uparrow$ avec $S=2$, et le manganèse tétravalent en $3d^3, t_{2g}^3 \uparrow$ avec $S = 3/2$. Les moments de spin de ces ions sont respectivement $5\mu_B$, $4\mu_B$ et $3\mu_B$.

C'est à une distorsion de l'octaèdre d'oxygène dans LaMnO_3 que le manganèse trivalent doit d'être stabilisé. Celle-ci réduit la symétrie du cristal tout en laissant inchangé le centre de gravité des niveaux t_{2g} et e_g . Ainsi, les Mn^{2+} ou Mn^{4+} n'ont rien à gagner mais Mn^{3+} gagne une énergie proportionnelle à la distorsion alors que la perte d'énergie élastique varie comme le carré de la distorsion. Ainsi, les ions d^4 ont tendance à déformer leur environnement pour abaisser leur énergie : ceci est l'effet Jahn-Teller. L'élongation tétragonale de l'octaèdre d'oxygènes dans la structure de type O' stabilise l'orbitale d_{z^2} par rapport à l'orbitale $d_{x^2-y^2}$. Comme les orbitales t_{2g} recouvrent très peu celles des oxygènes voisins ou les lanthanides, elles tendent à former des niveaux $t_{2g}^3 \uparrow$ localisés sur les ions manganèse. Les orbitales e_g , elles, ont un recouvrement direct avec les orbitales p de l'oxygène et tendent donc à former une bande d'orbitales antiliantes σ^* . Il est intéressant de noter que l'énergie Jahn-Teller dans ces composés est inférieure à l'énergie de Hund : $U_{ex} = 2.0$ eV et $\delta_{JT} = 1.0$ eV.

Ainsi, LaMnO_3 a une maille perovskite distordue et un niveau de Fermi qui se situe dans le gap entre les deux bandes e_g séparées par l'effet Jahn-Teller. Les compositions intermédiaires $\text{La}_{1-x}\text{Ca}_x\text{MnO}_3$ avec une structure cubique ont une bande σ^* partiellement remplie qui s'étend dans les trois dimensions. Les électrons de cette bande, appelés électrons Zener peuvent sauter d'un Mn à l'autre en conservant leur spin. Ils sont les médiateurs de l'échange ferromagnétique tout en étant responsables de la conduction électrique.

3.3 Echange magnétique et conduction

Une particularité de la maille des manganites réside dans l'octaèdre des oxygènes entourant les ions manganèse. Il en résulte que les ions magnétiques ne sont pas premiers voisins mais sont systématiquement séparés par un anion oxygène. L'échange magnétique est donc lui aussi affecté par la maille puisque le recouvrement direct des orbitales des Mn est absent, et tout couplage s'effectue via les ions oxygène. Les structures cristallographiques et magnétiques des composés $\text{La}_{1-x}\text{Ca}_x\text{MnO}_3$ ont été déterminées par Wollan et Koehler en 1955 par diffraction de neutrons et de rayons X [111]. Le diagramme de phase en fonction du dopage en Mn^{4+} est très riche avec l'existence des phases antiferromagnétiques de type A, C, CE et G pouvant aussi coexister avec du ferromagnétisme. Celui-ci est observé près de la composition $x=0.3$ et correspond à une remarquable décroissance de la résistance électrique [49].

Goodenough [35] a expliqué en entier le diagramme de phase obtenu par Wollan et Koehler grâce aux règles de Goodenough/Kanamori. Celles-ci déterminent le signe de l'échange indirect en considérant le recouvrement des orbitales de l'oxygène avec les atomes magnétiques voisins. En fonction du rapport $\text{Mn}^{3+}/\text{Mn}^{4+}$, l'ordre orbital et de charge détermine les configurations cristallographiques et magnétiques des composés. Le LaMnO_3 est un antiferromagnétique planaire dans lequel des plans ferromagnétiques sont empilés de manière antiferromagnétique (type A). De l'autre côté du diagramme de phase, CaMnO_3 est, lui, un antiferromagnétique pur dans lequel tous les manganèse sont antiparallèles entre premiers voisins (type G). Pour les compositions intermédiaires, près

de $x=0.75$, les composés s'ordonnent en chaînes unidimensionnelles ferromagnétiques couplées de manière antiferromagnétique.

Les composés $x \sim 0.3$ qui sont ferromagnétiques et conducteurs, peuvent être décrits par la théorie du double échange de Zener [118]. Celui-ci a introduit le concept de transfert simultané d'un électron entre Mn^{3+} et O^{2-} et O^{2-} et Mn^{4+} appelé double échange. Les configurations $\text{Mn}^{3+} - \text{O}^{2-} - \text{Mn}^{4+}$ et $\text{Mn}^{4+} - \text{O}^{2-} - \text{Mn}^{3+}$ sont dégénérées si le spin des Mn est parallèle, ce qui correspond à l'énergie la plus basse de ce système. Cette interaction indirecte est donc ferromagnétique et repose sur la délocalisation d'un électron. Elle implique donc l'existence d'une bonne conductivité, cohérente avec la baisse de résistance des manganites avec l'apport d'ions Mn^{4+} par dopage. Les niveaux atomiques 3d acquièrent alors une largeur de bande substantielle, de l'ordre de 1 eV, lors du recouvrement avec les orbitales voisines. Cette largeur de bande est donnée par $W = 2zt$, où t est l'intégrale de transfert et z le nombre de manganèse premiers voisins. Celle-ci est sensible à la distance Mn-O ainsi qu'à l'angle Mn-O-Mn [34].

Anderson et Hasegawa [5] ont ensuite généralisé le mécanisme du double échange en considérant l'interaction entre deux ions magnétiques de moments dans des directions quelconques. Ils ont calculé l'intégrale de transfert en fonction de l'angle θ entre spins et ont trouvé sa variation avec l'angle comme étant : $t = t_0 \cos(\theta/2)$ où t_0 est l'intégrale de transfert normale (spins parallèles) dépendant du recouvrement des fonctions d'ondes.

Le double échange est à la base de la compréhension qualitative du diagramme de phase des manganites. Il permet de relier résistance électrique et état magnétique des composés. Cette vision des choses peut être aussi étendue à la chute de résistance observée en dessous de la température de Curie dans les manganites ferromagnétiques.

Au delà du modèle de Zener, les calculs de structure de bandes publiés sont en accord sur les grandes lignes. Par exemple, pour les composés non dopés, Satpathy et al. avec la technique de "local spin density approximation (LSDA)" trouvent que les descriptions ioniques $\text{La}^{3+}\text{Mn}^{3+}\text{O}_3^{2-}$ et $\text{Ca}^{2+}\text{Mn}^{4+}\text{O}_3^{2-}$ sont réalistes [78]. Les moments magnétiques obtenus pour LaMnO_3 correspondent bien aux $3.7 - 3.9\mu_B$ mesurés [23, 63]. Pour les composés à valence mixe La-Ca, les bandes sont partiellement remplies et l'on peut s'attendre à un caractère métallique en l'absence de distorsion qui séparerait les sites Mn^{3+} et Mn^{4+} . Pickett et Singh [71, 70] ont modélisé le système $x = 0.33$ par une cellule triple de formule $\text{La}_2\text{CaMn}_3\text{O}_9$ composée de couches ordonnées des cations (La-Ca-La). Le composé est trouvé ferromagnétique avec un moment moyen de $3.51\mu_B$ par Mn. Deux sites distincts apparaissent dans cette cellule puisque certains Mn ont un environnement en cations composé exclusivement de La (Mn_{La-La}) et d'autres sites ont un plan de La et un plan de Ca (Mn_{La-Ca}). Les moments des Mn de ces deux sites sont proches et le système correspond plus à des bandes hybridées Mn(3d)-O(2p) polarisées en spin, plutôt qu'à une valence mixte prononcée. Aussi, les densités de spin locales des deux sites Mn sont clairement différentes. Près du niveau de Fermi, les bandes (Mn_{La-Ca}) constituent un système presque "demi métallique" où les bandes d sont entièrement polarisées alors que les bandes (Mn_{La-La}) ont un nombre égal de spins up et down. L'occupation des spins minoritaires est donc déterminée par les potentiels locaux qui dépendent de la charge des cations voisins, les La^{3+} créant un environnement plus favorable pour un électron. La structure électronique exacte du composé $\text{La}_{1-x}\text{Ca}_x\text{MnO}_3$ dépend donc sensiblement d'effets locaux comme le type de

cations environnants, les déviations à la stoechiométrie ou les déformations locales. Pickett and Singh [70] concluent aussi que le désordre de charge induit une localisation des porteurs minoritaires (les états Mn_{La-La}) qui peut engendrer une conduction purement demi-métallique. Au dessus de T_c , l'absence d'un ordre magnétique force les porteurs à traverser des régions orientées différemment dans lesquelles les porteurs minoritaires sont localisés, induisant ainsi une mauvaise conduction thermiquement activée. Ces calculs, ainsi que d'autres [82], suggèrent que le désordre joue un rôle capital dans la détermination de la structure de bandes des manganites. Ces effets de désordre peuvent conduire à la localisation des porteurs avec un rôle déterminant des variations de l'aimantation locale [93, 101]. Dans les composés ferromagnétiques, il est très possible que les électrons au niveau de Fermi soient de caractère mixte, mais avec les porteurs minoritaires localisés, et les majoritaires délocalisés complètement polarisés en spin.

3.3.1 Séparation de phase

généralités

De Gennes a étudié l'évolution de l'échange magnétique lors d'un léger dopage du LaMnO_3 [19]. Il a conclu que la présence de porteurs de charges (et spin !) dans un antiferromagnétique planaire induit un "canting", c'est à dire un redressement de l'aimantation des plans ferromagnétiques pour générer un petit moment résultant qui augmente avec le nombre de porteurs libres. Dans la même étude, de Gennes mentionne la possibilité d'une localisation des porteurs qui s'accompagnerait de la formation d'un moment local. Le porteur de charge et spin serait alors au centre d'un objet appelé polaron magnétique résultant de la polarisation des spins voisins. En effet, Nagaev [65] et Mishra et al. [59] ont démontré que le "canting" n'est pas l'état stable du système à faible concentration de porteurs. Arovas et Guinea ont confirmé qu'une ségrégation de phase entre domaines ferromagnétiques et antiferromagnétiques de concentration électronique différente est attendue en lieu et place d'un canting homogène [6]. La possibilité d'une ségrégation de phase magnétique intrinsèque a été l'un des moteurs de la recherche sur les manganites de ces dernières années.

Expérimentalement, des études de diffraction inélastique de neutrons et de diffusion aux petits angles on donné quelques indications sur l'existence d'hétérogénéités magnétiques à l'échelle du nanomètre [38, 37] dans les composés sous dopés $\text{La}_{1-x}\text{Ca}_x\text{MnO}_3$. Dans des monocristaux dopés à 6%, des entités de 1-2 nm ont été mesurées mais le signal en petits angles correspond à un faible contraste. Ainsi, il semble que l'état magnétique des cristaux ne soit pas composé de petites régions ferromagnétiques au sein d'une matrice antiferromagnétique, mais plutôt de deux phases cantées dont l'angle de "canting" varie de quelques 20 degrés.

D'autres mesures en neutrons aux petits angles et susceptibilité magnétique au dessus de T_c ont été interprétées comme une preuve de l'existence de "polarons magnétiques" [20]. Aussi, des mesures de bruit télégraphique sur des films de $\text{La}_{0.7}\text{Ca}_{0.3}\text{MnO}_3$ ont été attribuées à la présence de polarons magnétiques [24].

De manière générale, la plupart des mesures effectuées sur les manganites et rapportant un résultat inhabituel ont été présentées comme une indication

de l'existence d'une séparation de phase. Aussi, les mesures qui "prouvent" leur existence sont généralement publiées dans les revues prestigieuses alors que les articles rapportant un comportement "normal" doivent être recherchés dans des journaux moins connus... La quête de la nature réelle, sans aucun doute complexe, serait simplifiée par plus de transparence... Mentionnons seulement certaines mesures qui prennent le contre-pied des résultats ci-dessus : La susceptibilité de monocristaux dopés à $x=0.06$ comporte un pic étroit à T_c semblable à celui de LaMnO_3 [28] caractéristique d'un antiferromagnétique canté. Aussi, des mesures de bruit sur des couches de $\text{La}_{0.7}\text{Ca}_{0.3}\text{MnO}_3$ élaborées sur substrats de NdGaO_3 à paramètres de maille strictement égaux à ceux du manganite, présentent un niveau de bruit remarquablement réduit par rapport aux couches épitaxiées sur SrTiO_3 (qui n'a pourtant qu'un désaccord de maille de 3%). Le bruit en $1/f$, toujours exceptionnellement élevé dans les oxydes magnétiques, n'est peut-être donc pas une propriété intrinsèque du matériau, mais semble dépendre sensiblement de la microstructure des couches.

Mesures de diffusion de neutrons aux petits angles

Nous avons, au laboratoire, réalisé des expériences de diffusion de neutrons aux petits angles. Deux types de matériaux monocristallins ont été étudiés : les $\text{La}_{0.75}\text{Sr}_{0.25}\text{MnO}_3$ et $\text{Pr}_{0.7}\text{Ca}_{0.3}\text{MnO}_3$. La problématique abordée est la présence d'hétérogénéités magnétiques à l'échelle de 1 à 100 nm. Les deux composés présentent des propriétés de transport très différentes puisque, bien qu'étant tous deux ferromagnétiques, le premier est le manganite avec la plus haute T_c et le second est l'un des plus distordus avec une T_c basse et une magnétorésistance énorme sous champ fort (voir Fig. 3.2). Une mesure typique aux petits angles donne le spectre bidimensionnel de la répartition angulaire des neutrons qui ont traversé l'échantillon. L'analyse de cette dépendance angulaire donne de précieux renseignements sur la taille, la forme et le contraste des entités diffusantes. Les neutrons étant très sensibles au moment magnétique, cette technique est idéale pour étudier des hétérogénéités purement magnétiques. Sur la ligne "PAPOL", dont nous sommes responsables, nous utilisons des neutrons polarisés. La différence des spectres de neutrons "up" et "down" est un terme croisé qui dépend des corrélations entre contraste chimique et magnétique.

Les mesures qui ne présentent pas de structure en angle peuvent être analysées sous forme de sommes circulaires (à angle constant) qui donnent la variation de l'intensité des neutrons, I , en fonction du vecteur de diffusion q . Les lois de décroissance de l'intensité permettent de caractériser les entités diffusantes.

Mesures sur les monocristaux de $\text{La}_{0.75}\text{Sr}_{0.25}\text{MnO}_3$

Les mesures en température ont mis en évidence la présence de diffusion autour de T_c (et l'absence de diffusion à basses et hautes températures). Cet effet est classique dans les ferromagnétiques. Il est induit par un état de cohérence à courte portée au dessus de la température de Curie, où l'ordre à longue distance est détruit. L'analyse des variations de l'intensité (voir fig. 3.3) ont montré que l'état des fluctuations magnétiques juste au dessus de T_c est un état de cohérence magnétique à relativement longue portée et qui s'étend jusqu'à de hautes températures [99]. Une fonction de corrélation de spin anormale a été déduite de ces mesures, mais la longueur de cohérence diverge à T_c (voir fig. 3.4), comme pour les ferromagnétiques classiques. Aussi, nous avons pu conclure à l'absence de polarons magnétiques dans ces composés.

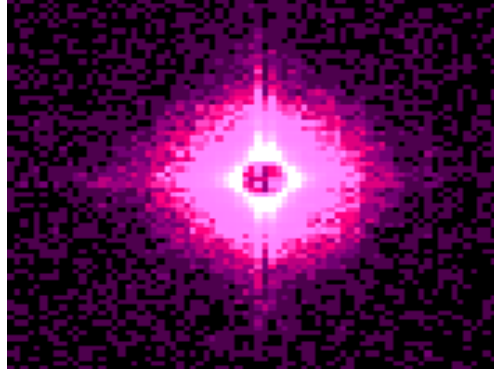


FIG. 3.2 – Spectre typique de diffusion aux petits angles. Le centre de la figure a une intensité faible car un atténuateur est placé sur le faisceau direct.

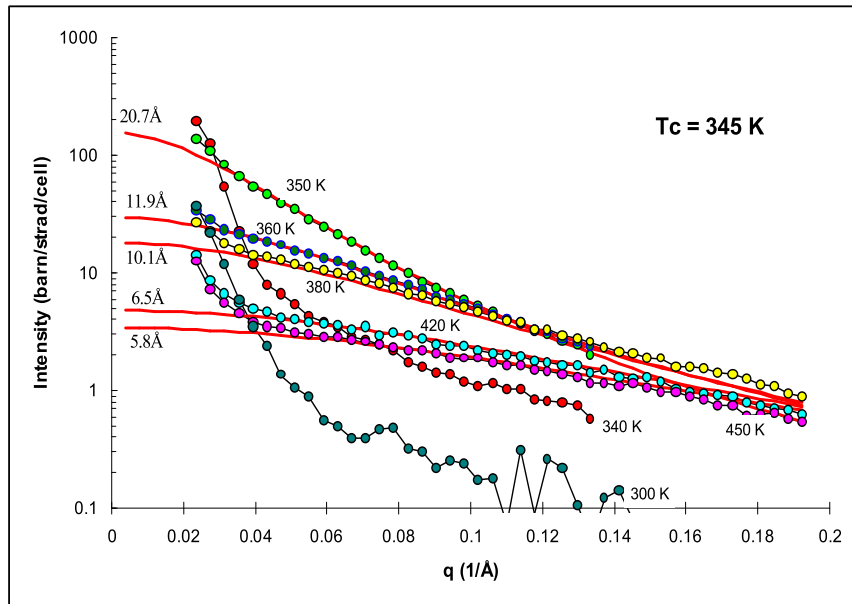


FIG. 3.3 – Analyse des courbes de variation de l'intensité en fonction du vecteur de diffusion. Les fits correspondent à une fonction de corrélation anormale explicitée ref. [99].

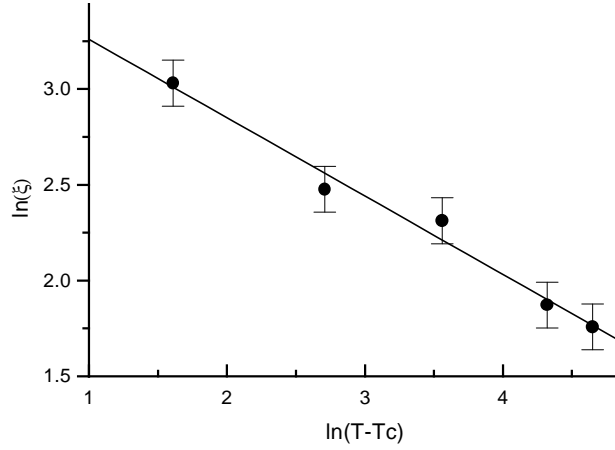


FIG. 3.4 – divergence de la cohérence magnétique à la température de Curie. L'exposant critique mesuré de 0.4 n'est pas celui du modèle de Heisenberg. Cette différence provient peut-être de la forme de la fonction de corrélation.

Mesures sur les monocristaux de $\text{Pr}_{0.7}\text{Ca}_{0.3}\text{MnO}_3$

Contrairement au $\text{La}_{0.75}\text{Sr}_{0.25}\text{MnO}_3$, le composé distordu au praséodyme ne présente une transition ferromagnétique que vers 100K. A toutes les températures mesurées en dessous de l'ambiante, la diffusion des neutrons est forte et témoigne de la présence d'hétérogénéités magnétiques de tailles nanométriques. Une analyse récente (non publiée) des nombreuses données permet de conclure que la meilleure fonction de fit est en fait typique pour des polymères (l'intensité décroît en puissance 4/3 du vecteur de diffusion). Les intensités mesurées couplées aux mesures d'aimantation montrent que le contraste dépend d'une façon compliquée du champ et de la température. En général, en dessous de T_c , le signal provient d'une variation d'aimantation locale, alors qu'au dessus de T_c la phase qui diffuse est magnétique dans un fond à moment nul. En tout état de cause, la séparation de phase est filamentaire. Cet état en "spaghettis" de l'aimantation peut être relié aux fondements de l'échange magnétique dans ces oxydes assuré par le transfert de porteurs de charges. En effet, nous proposons une extension du modèle de Zener (qui considère l'effet d'électrons délocalisés sur l'échange) à un système où les porteurs sont localisés et activés thermiquement. L'échange suit donc les trajectoires électroniques, pas complètement stochastiques. En effet, schématiquement on peut comprendre que le chemin suivi par un électron qui saute de Mn en Mn va transmettre un échange qui va tendre à aligner leur moments. Ainsi, un autre porteur de direction de spin proche du premier va-t-il avoir tendance à suivre le même chemin (on verra plus loin que la probabilité de saut est d'autant plus facile que le moment local est bien aligné avec le spin de l'électron mobile). Cette vision d'un échange lié aux électrons qui sautent par activation thermique mène donc naturellement à une vision de filaments magnétiques. Un effort théorique est en cours sur ce problème.

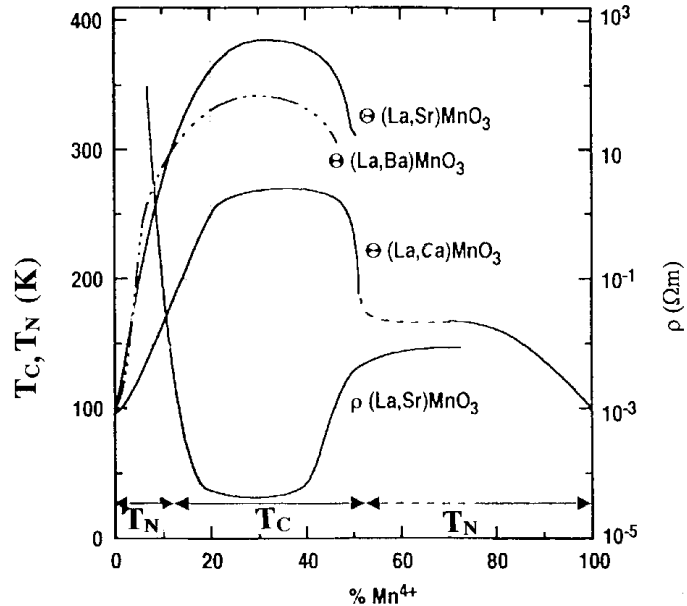


FIG. 3.5 – Températures d'ordre magnétique et résistivités en fonction de la concentration en Mn^{4+} , x (schématique) d'après [107].

3.4 Resistivité et Magnétorésistance

Dans les premières études de van Santen et Jonker, la résistivité de céramiques de $(\text{La}_{1-x}\text{A}_x)\text{MnO}_3$ ($\text{A} = \text{Ba}, \text{Ca}, \text{Sr}$) a montré une nette corrélation avec le magnétisme [92, 50]. En dehors des compositions ferromagnétiques, les résistivités sont élevées et activées en température. Les corrélations entre magnétisme et conductivité sont évidentes dans les études en fonction du dopage, comme sur la figure 3.5. La résistivité est minimum pour les compositions $x \approx 0.3$ qui sont les plus ferromagnétiques. Plusieurs transitions magnétiques apparaissent en température pour les différents dopages. Celles-ci peuvent être de trois types : points de Curie et de Néel et transitions vers un état canté. Nous nous intéresserons dans la suite aux compositions ferromagnétiques, donc aux points de Curie.

Les matériaux ferromagnétiques présentent un maximum de résistivité à la température de Curie qui peut être largement érodé par l'application d'un champ magnétique. Cet effet de magnétorésistance négative importante, découvert par Volger [104] est représenté figure 3.6 dans des mesures "modernes" [43]).

L'effet magnétorésistif dans les manganites est donc négatif et isotrope et nécessite l'application de champs forts capables d'induire un certain ordre magnétique à T_c . L'amplitude de l'effet est donc limité par la chute de résistance en dessous de T_c . Celle-ci est directement liée à la valeur de la résistance à la température de Curie, qui dépend à son tour de T_c . La figure 3.7, qui rassemble des données mesurées sur un bon nombre de composés, montre qu'il existe une loi d'échelle pour la magnétorésistance des manganites [52, 44]. Cette propriété tend à démontrer que le mécanisme responsable de la magnétorésistance colos-

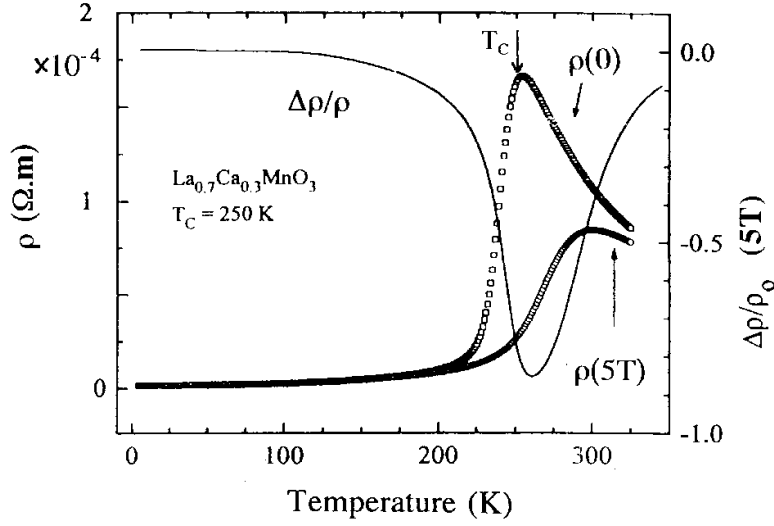


FIG. 3.6 – Résistivité et magnétoresistance typiques d'un manganite ferromagnétique présentant une transition métal-isolant (cas d'un film de $\text{La}_{0.7}\text{Ca}_{0.3}\text{MnO}_3$ avec $T_c = 250\text{K}$ [43]).

sale est le même pour tous les composés. En fait, un modèle pertinent pour le transport doit inclure une dépendance universelle en champ et en température.

Transitions du premier ordre

La plupart des composés ferromagnétiques présentent une transition du deuxième ordre à T_c , mais quand celle-ci est obtenue à basse température, les transitions sont hystérétiques en température et les effets magnétoresistifs peuvent être énormes. Dans ces composés, un ordre de charge est systématiquement établi au dessus du point de Curie, et l'ordre ferromagnétique doit lutter contre celui-ci. C'est la compétition entre l'énergie magnétique et l'énergie coulombienne qui rend les transitions du premier ordre et produit des effets magnétoresistifs "colossaux". Les composés au praséodyme, $(\text{Pr}_{1-x}\text{Ca}_x)\text{MnO}_3$, sont l'exemple typique d'absence de comportement "métallique" ($d\rho/dT$ positif) sur toute la gamme de dopage.

Le groupe de l'IEF a étudié en détail ces composés. Les variations en champ de la résistivité des composés ferromagnétiques est présentée sur les figures 3.8 et 3.9. Les $\text{Pr}_{0.7}\text{Sr}_{0.3}\text{MnO}_3$ à basse température peuvent être rendus "conducteurs" par l'application d'un champ magnétique fort, mais de retour à champ nul l'état résistif n'est pas retrouvé. Il faut alors réchauffer le composé en dessus de son point de Curie pour ré-initialiser le système.

La résistivité du $(\text{Pr}_{0.70}\text{Ca}_{0.26}\text{Sr}_{0.04})\text{MnO}_3$, a pu être réduite de 11 ordres de grandeur à 4K sous 30T [55]! Une étude en microscopie électronique révèle que certains de ces composés sont inhomogènes à l'échelle micronique [39]. Nos mesures en diffusion de neutrons aux petits angles, déjà présentées, mettent en évidence une séparation de phase magnétique à une échelle différente, celle du nanomètre. L'existence de filaments magnétiques est sans doute en mesure d'ex-

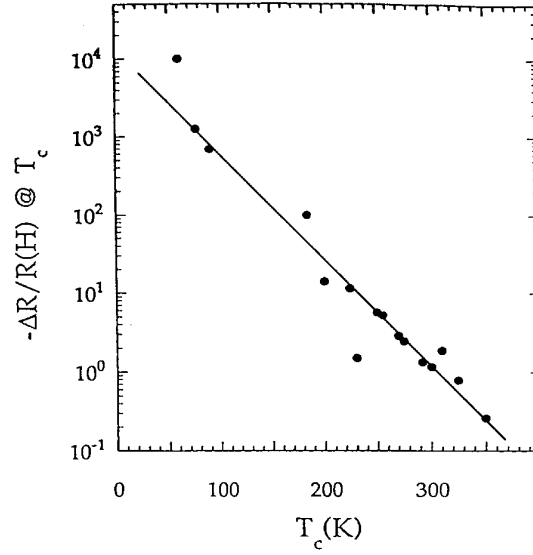


FIG. 3.7 – Variation de la magnétorésistance à fort champ en fonction de la température de Curie des manganites [52].

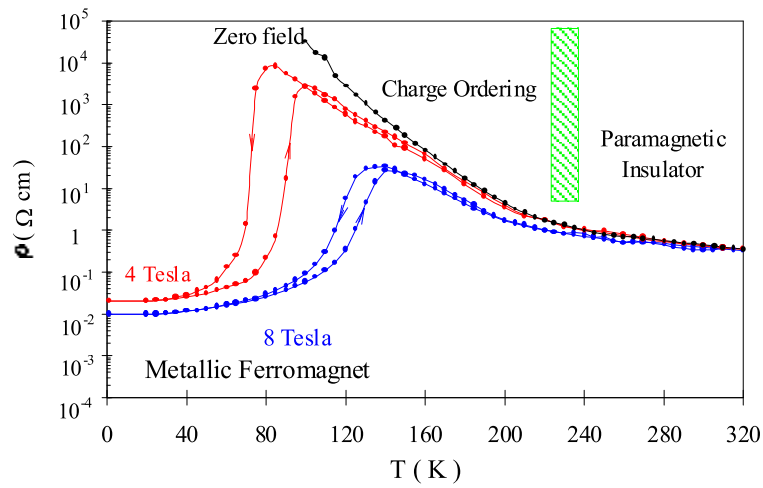


FIG. 3.8 – Effet du champ magnétique sur les variations en température de la résistivité du $(\text{Pr}_{0.67}\text{Ca}_{0.33})\text{MnO}_3$ [3].

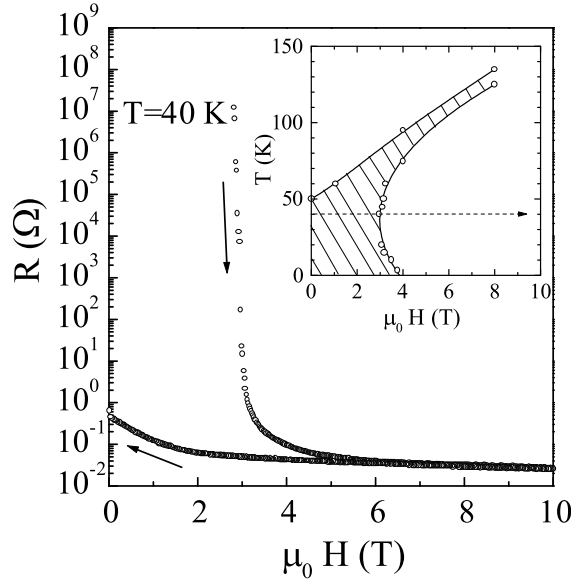


FIG. 3.9 – Fonte de l'ordre de charge par le champ magnétique dans $(\text{Pr}_{0.67}\text{Ca}_{0.33})\text{MnO}_3$ préalablement refroidit à 40K sous champ nul. En encart est représenté le diagramme de phase dans le plan (H, T) dans lequel figure une large région hystérétique [3].

plier bon nombre des propriétés résistives et magnétiques de ces composés. En particulier, les effets de relaxation induisant des changements irréversibles de la résistivité peuvent être expliqués par des phénomènes de percolation [3]. Nous avons en effet observé l'apparition d'une phase isolante avec le temps quand le cristal est refroidi sans champ, puis amené vers une région proche de la transition résistive par l'application d'un champ fort. Avec le temps, l'aimantation change très peu, et de manière monotone (comme pour les verres de spin), alors que la résistance diverge soudainement à des valeurs trop grandes pour être mesurées (voir fig. 3.10). L'explication que nous avons avancée repose sur l'existence d'une séparation de phase dont la géométrie change par activation thermique et produit des effets percolatifs géants [3].

Transitions réversibles

Près du point de Curie des manganites, l'établissement de l'ordre magnétique induit de larges anomalies résistives présentant de grandes magnétorésistances négatives. Ce comportement peut être qualitativement compris par le modèle de Zener du double échange : l'établissement de l'ordre magnétique et la délocalisation des porteurs de charge sont intimement liés. Cependant, il s'avère que les prédictions quantitatives du modèle ne sont pas cohérentes avec les mesures expérimentales. En particulier, la forte décroissance résistive en dessous de T_c pour nombre de ces composés est plutôt de type exponentielle, non explicable par les théories classiques. Millis et al [58] ont montré, en utilisant le Hamiltonien du double échange, que la résistivité déduite du modèle est de plusieurs ordres

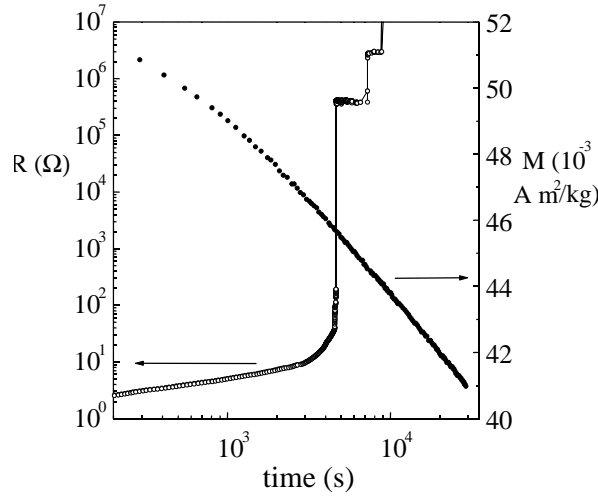


FIG. 3.10 – Comparaison entre la relaxation magnétique et résistive d'un monocristal de $\text{Pr}_{0.67}\text{Ca}_{0.33}\text{MnO}_3$. Le système est refroidi sous 6T à 45K puis le champ est réduit à 0.5T. La différence des comportements magnétique et résistif indique un état percolatif.

de grandeur inférieure à la mesure, et que l'établissement de l'ordre magnétique doit se traduire seulement par une discontinuité dans sa dérivée. Leur conclusion est qu'il manque un ingrédient indispensable dans les modèles : l'existence de l'effet Jahn-Teller qui est à même de localiser les porteurs.

Il est expérimentalement évident qu'un lien fort existe entre aimantation et résistivité. Aussi, dans l'état paramagnétique (quand $\langle M \rangle = 0$) il apparaît que le transport est bien décrit par les expressions du "Variable Range Hopping" développé par Mott [60].

L'état paramagnétique

Au dessus de T_c , l'aimantation moyenne est nulle et la dépendance en température de la résistivité ne contient pas de dépendance en M . On trouve, dans la littérature, plusieurs comportements :

- Une pure activation thermique [53, 43, 112] : $\rho = \rho_\infty \exp(E_0/kT)$, correspondant à l'ouverture d'un petit gap typiquement de 0.1 eV.
- Une activation thermique avec un préfacteur dépendant de la température [87, 114, 113] : $\rho \propto T \exp(E_0/kT)$ qui correspond aux lois de sauts activés de polarons diélectriques
- Enfin, d'autres trouvent que l'expression du transport par sauts de distance variable ("Variable Range Hopping"-VRH), $\rho = \rho_\infty \exp((T_0/T)^{1/4})$ reproduit bien la résistivité expérimentale [105, 17, 48, 20, 47, 101, 21].

Sur une gamme de températures limitée, il est difficile de distinguer entre ces deux dernières dépendances. Toutefois, en regroupant des mesures effectuées sur de nombreux échantillons, il semble que le VRH soit la plus robuste comme le montre la figure 3.11 sur laquelle nous avons tracé la dépendance en température du paramètre T_0 de la formule du VRH en fonction de la température [108]. Au dessus de la température de Curie, ce paramètre est constant ce qui indique que

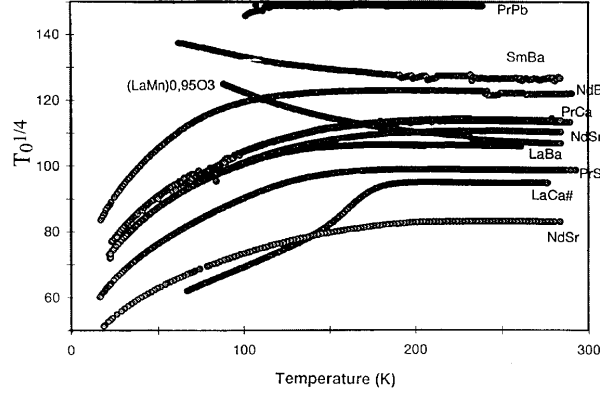


FIG. 3.11 – Dépendance en température du paramètre $T_0^{1/4}$ démontrant la validité du VRH au dessus de T_c dans une gamme de manganites ferromagnétiques (# indique des couches minces).

la loi en $T^{-1/4}$ est bien valable.

Physiquement, le VRH correspond à des porteurs qui sautent de site localisé à site localisé de manière non corrélée et sur une distance variable. Ceci résulte de l'optimisation de deux phénomènes physiques du transport : le saut au dessus d'une certaine barrière d'énergie et l'effet tunnel "au travers" de la barrière. Dans le cas d'un porteur qui se déplace sur des sites de niveau d'énergie variable et aléatoire dans l'espace, il est possible de trouver un site relativement proche en énergie en augmentant la distance de saut. Le gain en énergie se fait alors au dépend de la probabilité du tunnel (donc du recouvrement des fonctions d'ondes évanescences). La minimisation de ces termes conduit à la loi en $\ln \rho \propto T^{-1/4}$. Ce comportement est classique dans certains semiconducteurs dopés où les dopants établissent un potentiel aléatoire localisant. Il est intéressant de noter qu'à haute température, l'énergie thermique est suffisante pour générer des sauts sur les premiers voisins et transformer la dépendance en une loi d'activation pure. Aussi, dans le cas de sauts variables de petits polarons diélectriques, le VRH garde la même dépendance en $T^{-1/4}$ [90]. Dans le cas de systèmes électroniques très corrélés, un gap de Coulomb peut s'ouvrir dans la densité d'états et conduire à une variation en $\ln \rho \propto T^{-1/2}$ [83].

3.4.1 Modèle de localisation d'origine magnétique

Une question importante dans les manganites concerne l'existence d'une contribution magnétique au potentiel aléatoire localisant. L'existence d'un potentiel d'origine coulombienne est très plausible à cause de l'arrangement aléatoire des cations dopants 2+ et 3+. La comparaison de ce potentiel avec la largeur de bande donne le critère qui permet de conclure quant à la localisation des porteurs. En ce qui concerne les manganites, il apparaît que ce potentiel est probablement un peu trop faible pour engendrer une localisation des porteurs, comme en témoignent les "faibles" valeurs de la résistivité de nombreux manganites ferromagnétiques à basse température. En revanche, au dessus de T_c , tous ces composés ont un comportement activé qui démontre l'importance du

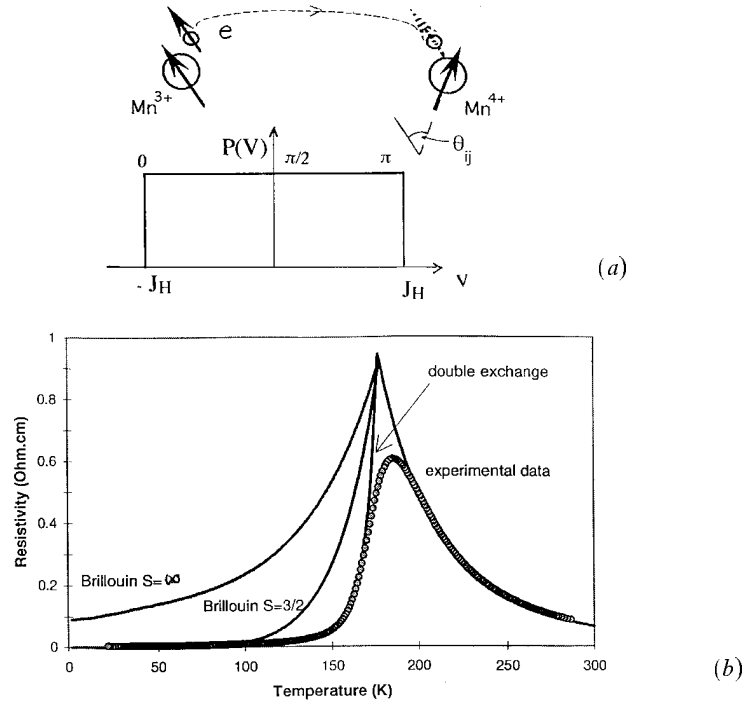


FIG. 3.12 – Résistivité d'une couche mince de $\text{La}_{0.7}\text{Ca}_{0.3}\text{MnO}_3$ fittée avec le modèle de localisation magnétique et différentes expressions pour l'aimantation. En encart se trouve le schéma de la distribution du potentiel localisant dépendant du spin dans l'état paramagnétique $P(V)$ sentie par un électron Zener [106].

potentiel d'origine magnétique. Le problème avec la loi du VRH réside dans l'extraction des longueurs caractéristiques qui sont la longueur de localisation et la longueur moyenne de saut. En prenant l'expression de Mott $kT_0 = 18\alpha^3/N(E)$ établie pour les semiconducteurs, on trouve des longueurs de localisation ($1/\alpha$) de 0.05nm qui ne sont clairement pas physiques [17]. Nous avons donc proposé [101, 100] que la localisation est plutôt d'origine magnétique que Coulombienne. L'idée ici est que les porteurs polarisés en spin sont sensibles à l'angle entre leur spin et le spin du Mn du site receveur via le potentiel de Hund : $J_H s \cdot S$ (s et S étant le spin de l'électron et du Mn). Ce potentiel est de l'ordre de 2eV, ce qui est énorme comparé aux semiconducteurs. On remarquera qu'un tel potentiel est nécessaire pour localiser une densité de porteurs typique d'un métal (près de 10^{28} électrons/ m^3).

Quand un champ magnétique est appliqué, la distribution des spins est rétrécie et le potentiel moyen diminue. Nous avons trouvé que l'expression de la résistivité sur toute la gamme d'aimantation et de température est [101] :

$$\ln(\rho/\rho_\infty) = \{T_0[1 - (M/M_s)^2]/T\}^{1/4} \quad (3.1)$$

$$kT_0 = 171\alpha^3 U_m V \quad (3.2)$$

où M/M_s est l'aimantation réduite et V le volume de la maille. Le paramètre T_0

dans l'expression de Mott est donc changé (on a aussi considéré que le nombre de sites disponibles est limité par la distorsion Jahn-Teller et le nombre de Mn^{4+}). En prenant $U_m=2\text{eV}$, les longueurs de localisation correspondantes sont typiquement de 0.4 nm et la distance de saut moyenne de 1.5 nm. Ces quantités sont physiquement plausibles et la courbe de résistivité d'une couche de $\text{La}_{0.7}\text{Ca}_{0.3}\text{MnO}_3$ est en excellent accord avec l'expression 3.2 comme le montre la figure 3.12.

3.4.2 Autres modèles

Plusieurs groupes ont proposé ou développé des modèles pour expliquer la variation de résistivité avec le champ et la température. On citera ici, sans les détailler, les principales idées publiées.

Pierre *et al.* [72] ont proposé un modèle de croisement de bandes induit par l'interaction d'échange, comme pour le semiconducteur ferromagnétique EuO.

Zhang considère un modèle de diffusion de polarons de spin dans un milieu de clusters où l'intégrale de transfert est traitée en perturbation. [119].

Röder et al. [75, 117] ont étudié un modèle incorporant couplage Jahn-Teller et double échange. Le modèle ne quantifie pas la résistivité mais trouve que la charge est enrobée par une distorsion de la maille ainsi que par un nuage de polarisation de spin. Les auteurs montrent que pour $T \ll T_c$, les polarons sont très grands et leur recouvrement donne lieu à l'existence de bandes comme dans la vision de Zhou et al. [120]. Pour $T \approx T_c$, Les porteurs sont piégés par la distorsion et auréolés d'un nuage de spins. Cette vision des choses est très proche de celle de Kasuya [51], mis à part que pour ce dernier, le potentiel localisant est une impureté dans un semiconducteur.

L'argument que l'effet Jahn-Teller n'est pas nécessaire a été développé par Varma[93] qui note que de telles transitions isolant-métal existent aussi dans des composés à valence mixte du type $\text{Tm}(\text{Se}_x\text{Te}_{1-x})$ où l'effet Jahn-Teller est absent. L'état isolant est expliqué par une localisation induite par le désordre magnétique qui produit un changement des termes non diagonaux dans les éléments de la matrice de "hopping" qui relie les sites voisins. Il en résulte une bande où la moitié des porteurs sont localisés. On notera que le modèle développé dans le paragraphe précédent considère que le désordre est diagonal dans la matrice de hopping.

Une autre théorie basée sur le concept de la formation de bipolarons a été développée par Alexandrov et al. [2]. En effet, deux polarons diélectriques de spin opposé peuvent former des paires dans l'état paramagnétique quand le couplage électron-phonon est fort. Au dessus du point de Curie, ces bipolarons ont une faible mobilité et le transport s'effectue par activation thermique. En dessous de T_c l'interaction d'échange entre les trous polaroniques p (les porteurs de charge) et les électrons d s'oppose à l'énergie d'appariement. Les paires sont alors cassées et les petits polarons ainsi générés peuvent conduire le courant comme un métal. La transition paramagnétique est donc accompagnée d'une forte chute du nombre de porteurs ainsi qu'une réduction de leur mobilité. La résistivité doit donc être piquée à T_c et l'effet du champ conduit à la magnétorésistance colossale.

Nagaev [65, 64] a développé une théorie où la résistivité et la magnétorésistance sont expliquées en considérant que la localisation provient d'un potentiel

aléatoire d'échange causé par une différence d'aimantation locale près d'une impureté divalente.

3.4.3 Remarques générales

Les propriétés de transport des manganites restent toujours objet à controverses. S'il est très probable que les désordres magnétique, coulombien, ainsi que les distorsions locales jouent un rôle dans le transport, il reste à quantifier le rôle respectif de ces effets. De nombreuses mesures ont démontré l'existence de déformations locales et de polarons diélectriques, mais il est clair que les interactions d'origine magnétique dominent le transport près et au dessus de T_c .

En ce qui concerne la séparation de phase magnétique, qui fait couler beaucoup d'encre, je peux ici donner mon avis sur la question. Malgré ce que semble indiquer les modèles, je ne pense pas que la séparation de phase soit intrinsèque au double échange. En fait, expérimentalement, LSMO dopé à 30% ne présente aucune hétérogénéité magnétique. Par contre, les manganites distordus (comme les PrCaMnO) montrent tous les signes de ségrégation magnétique à l'échelle nanométrique. Comme je l'ai exposé précédemment, je ne pense pas que le double échange soit bien approprié pour décrire les propriétés magnétiques des matériaux très résistifs. Ces systèmes doivent en effet être considérés comme des isolants dans lesquels les porteurs sont, pendant la plupart du temps, localisés. A cause des forts potentiels d'origine Coulombienne venant du dopage, il paraît normal que la densité électronique moyenne dépende de l'environnement cationique (ceci est d'autant plus vrai que le dopage est faible). Les électrons étant aussi porteurs de spin (et d'échange) des variations locales de moment magnétique sont attendues. Au contraire, quand les électrons sont bien décrits par les modèles de bandes, les hétérogénéités sont gommées et les matériaux sont des ferromagnétiques "classiques" (si tant est que ce terme puisse s'appliquer aux manganites...). J'en conclus donc que le double échange ne conduit pas à une séparation de phase magnétique dans les manganites. La raison est peut être que le prix en distorsion à payer (les mailles ferro et AF ont un volume différent) est trop élevé.

Utilisation de la forte polarisation en spin

L'émergence d'une électronique de spin qui utilise le spin de l'électron est à l'origine de nombreux efforts de recherche sur des matériaux à forte polarisation au niveau de Fermi : les demi-métaux. Les manganites, de par leur structure de bandes et leurs propriétés de transport sont des candidats potentiels à l'élaboration de circuits et capteurs commandés par un champ magnétique.

L'un des composants de base de cette nouvelle électronique est la "vanne de spin" composée de deux électrodes magnétiques dont la conductivité change en fonction de l'orientation de l'aimantation des deux électrodes. En collaboration avec l'UMR CNRS/Thalès, nous avons réalisé des jonctions tunnel "tout-oxyde" $(\text{La}_{0.7}\text{Sr}_{0.3})\text{MnO}_3 / \text{SrTiO}_3 / (\text{La}_{0.7}\text{Sr}_{0.3})\text{MnO}_3$. Par une structure appropriée réalisée par lithographie et gravure, on force les électrons à traverser la structure perpendiculairement au plan des couches [98]. Les deux électrodes de forme déférente, un ruban de 100 microns de long et un carré de 5x5 microns, se

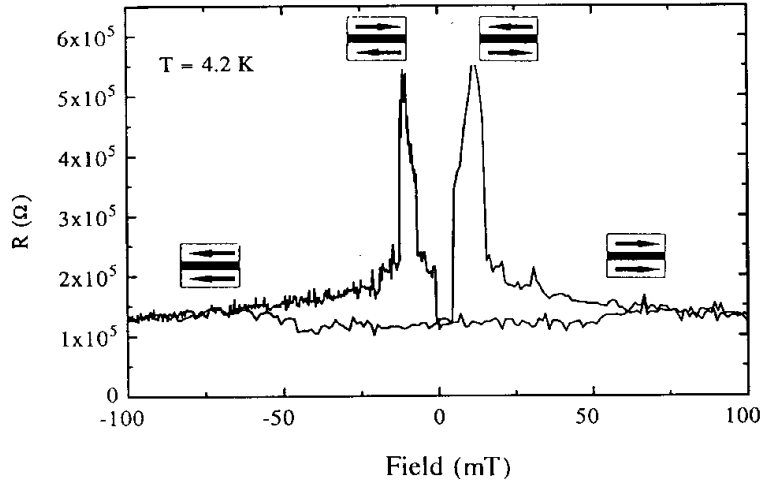


FIG. 3.13 – Magnétorésistance d'une structure composée de deux couches de $(\text{La}_{0.67}\text{Sr}_{0.33})\text{MnO}_3$ séparées par 3nm de SrTiO_3 isolant. L'aimantation des deux couches se renverse à des champs différents [98].

retournent à des champs distincts ce qui engendre un état antiparallèle des électrodes sur une certaine plage de champs. La figure 3.13 montre une courbe de magnétorésistance à 4.2K dans laquelle la résistance du dispositif est multipliée par un facteur 5.5 dans l'état antiparallèle. Cette magnétorésistance a constitué un record dans le domaine.

De tels effets démontrent la forte polarisation en spin des électrons au niveau de Fermi dans les manganites. Une estimation quantitative de la polarisation en spin est possible puisque l'effet de magnétorésistance tunnel dépend de celle-ci [57] :

$$(\sigma^\uparrow - \sigma^\downarrow)/(\sigma^\uparrow + \sigma^\downarrow) = (1 - 2a)^2 \quad (3.3)$$

où σ^\uparrow et σ^\downarrow sont les conductances dans l'état parallèle et antiparallèle et a est la proportion de porteurs de spin "up". Un effet de 450% donne $a = 0.91$ et une polarisation de 83%. Celle-ci est largement supérieure à celle des métaux où alliages 3d.

L'effet magnétorésistif décroît dramatiquement quand la température augmente (Fig.3.14). Ceci peut être expliqué par la présence d'une interface déficiente en oxygène au niveau de la barrière dont la température d'ordre très réduite induit des phénomènes de mélange de spin qui dépolarisent les électrons. Cette hypothèse a été vérifiée par des mesures de réflectivité de neutrons polarisés qui confirment que l'aimantation en surface et aux interfaces est nettement réduite [69]. Il est probable qu'une perte de stoechiométrie en oxygène soit responsable de cet effet. La température d'ordre de l'interface apparaît sur la caractéristique résistive de la jonction qui présente un maximum à environ 150 K. Des efforts supplémentaires dans la croissance des structures sont en cours à l'UMR CNRS/Thalès pour tenter d'obtenir un effet magnétorésistif important à température ambiante.

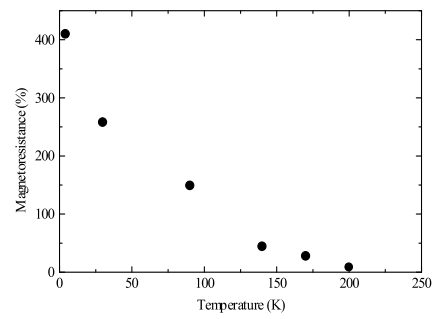


FIG. 3.14 – Evolution de la magnétorésistance avec la température dans les jonctions tunnel magnétiques "tout oxyde". La chute de la TMR est attribuée à l'effet d'une réduction du magnétisme aux interfaces [98].

Chapitre 4

Prospective

Mon activité reste basée sur l'étude des phénomènes résistifs liés aux variations locales de l'aimantation dans divers matériaux. Les techniques et les défis évoluent dans deux directions principales (plus ou moins dictées par les applications) : d'abord la miniaturisation ouvre des perspectives intéressantes, et puis la problématique des matériaux eux-mêmes reste entière.

La réduction des tailles

On a vu dans l'exemple de la "magnétoconductance quantique" des contacts atomiques que les effets magnétorésistifs sont d'une nature différente dans le régime de la conductance quantique. Dans l'avenir, on peut imaginer des dispositifs de l'électronique de spin qui ne nécessitent pas le dépôt de plusieurs couches, mais uniquement une étape de lithographie/gravure qui définirait une constriction dans laquelle la résistance peut être significativement changée par l'introduction d'une paroi de domaines.

Mon activité dans cette problématique reste prépondérante dans la lignée des expériences sur le nickel qui demandent à être perfectionnées et étendues aux autres matériaux 3d bien sûr, mais aussi aux demi-métalliques comme les manganites ou la magnétite. Aussi, nous avons déjà entrepris l'étude du bruit dans des géométries confinées. Celui-ci a un double aspect : d'abord sa compréhension est incomplète et fait souvent appel aux caractéristiques fondamentales des matériaux. Aussi, l'enjeu technologique de la réduction du bruit dans des géométries confinées est grandissant.

Nous comptons aussi étendre cette activité à la problématique du transport au travers d'objets individuels. La technique des jonctions à cassure va donc être utilisée pour réaliser des "pinces atomiques" avec lesquelles des agrégats ou des molécules seront mis en contact avec des réservoirs métalliques. Plusieurs techniques sont envisageables pour réaliser un bon ancrage comme la synthèse des agrégats par un champ électrique au niveau de la jonction, ou de manière chimique en jouant sur l'affinité de certains polymères pour certains métaux. Les problématiques abordées seront liées à l'injection de spin au travers de métaux ou molécules ainsi que le retournement de l'aimantation de particules individuelles composées de quelques atomes et suivi en transport. D'une manière générale, cette technique devrait permettre d'ouvrir le transport polarisé aux effets quantiques dûs au confinement dans plusieurs directions.

Un étudiant en thèse sous ma responsabilité travaille déjà sur ce sujet.

Les matériaux

Les oxydes demi-métalliques ont, je crois, un bel avenir pour l'avènement d'une électronique de spin efficace (à quand le transistor de spin avec gain ?). Il s'agit là de trouver des matériaux à polarisation en spin totale ayant une température de Curie largement au dessus de l'ambiante. Certains composés comme CrO_2 ou Fe_3O_4 semblent de bons candidats (surtout pour la magnétite dont la T_c atteint 850K). Leur synthèse pose toutefois de gros problèmes. Si des cristaux de ces composés semblent avoir les propriétés requises pour les applications, les défauts du type joint de grain ou paroi d'antiphase (pour la magnétite) affectent de façon dramatique les propriétés de transport. Des mesures locales au moyen de contacts submicroniques déposés sur différentes parties du matériau (élaboré en couches minces) sont nécessaires pour mettre en évidence ces perturbations structurales, ainsi que pour sonder les propriétés intrinsèques du cristal. Un deuxième thésard va commencer en septembre sur cette problématique.

Un effort particulier devra être dirigé vers des considérations plus théoriques concernant la nature même du transport dans ces oxydes. Ces "mauvais métaux" sont en effet assez mal connus et la frontière entre le transport de nature métallique et localisé (activé en température) est mal compris. Que se passe-t-il quand un bord de mobilité frole le niveau de Fermi ? Il me semble que bon nombre des oxydes magnétiques se trouvent dans cette situation. Les manganites sont remarquables car il semble que le bord de mobilité puisse être déplacé avec un changement de l'état magnétique des composés (en jouant sur la température ou le champ). Les deux systèmes présentés dans ce manuscrit représentent les deux extrémités du spectre avec le LSMO qui est "presque métallique" à basse température et le PCMO qui est isolant. Le modèle présenté dans ce manuscrit demande à être étendu par l'ajout des autres potentiels aléatoires "localisants" comme ceux d'origine coulombienne et distortif (Jahn-Teller). Ces modèles seront étendus aux autres oxydes (magnétite, dioxyde de chrome, etc...) dans lesquels l'effet des potentiels aléatoires en présence (y-compris d'origine magnétique) n'est généralement pas pris en compte. Là encore, l'étude du bruit dans ces matériaux, et en particulier sa corrélation avec le magnétisme local, devrait permettre d'éclaircir certains points cruciaux comme l'influence du potentiel d'origine magnétique.

Enfin, si l'occasion se présente (et je vais essayer de la provoquer !) j'aimerais beaucoup avoir la possibilité d'enseigner.

Bibliographie

- [1] A. Abragam, *The principles of nuclear magnetism*, Oxford, Oxford University Press, 1961.
- [2] A. Alexandrov and A. Bratkovsky, Physical Review Letters **82** (1999), 141.
- [3] A. Anane, C. Dupas, K. Le Dang, J. P. Renard, P. Veillet, F. Guevara, L. Pinsard, A. Revcolevschi, and Viret M., Physical Review B (1999).
- [4] J. R. Anderson and A. V. Gold, *De haas-van alphen effect and internal field in iron*, Phys. Rev. Lett. **10** (1963), 227.
- [5] P. W. Anderson and H. Hasegawa, *Considerations on double exchange*, Physical Review **100** (1955), no. 2, 675–681.
- [6] D. Arovas and F. Guinea, Physical Review B **58** (1998).
- [7] M. N. Baibich, J. M. Broto, A. Fert, F. Nguyen Van Dau, F. Petroff, P. Etienne, G. Creuzet, A. Friederich, and J. Chazelas, *Giant magnetoresistance of (001) fe/ (001) cr magnetic superlattices*, Phys. Rev. Lett. **61** (1988), 2472.
- [8] G. E. W. Bauer, *Perpendicular transport through magnetic multilayers*, Phys. Rev. Lett. **69** (1992), 1676.
- [9] C.W.J. Beenakker and H. van Houten, *Quantum transport in semiconductor nanostructures*, Solid State Physics **44** (1991), 1.
- [10] L. Berger, *Low-field magnetoresistance and domain drag in ferromagnets*, J. Appl. Phys. **49** (1978), 2156.
- [11] A. E. Berkowitz, J. R. Mitchell, J. M. Carey, A. P. Young, S. Zhang, F. E Spada and F. T. Parker, A. Hutten, and G. Thomas, *Giant magnetoresistance in heterogeneous co-cu alloys*, Phys. Rev. Lett. **68** (1992), 3745.
- [12] A. Brataas, G. Tatara, and G. E. W. Bauer, *Ballistic and diffuse transport through a ferromagnetic domain wall*, Phys. Rev. B (1999).
- [13] P. Bruno, *Geometrically constrained magnetic wall*, Phys. Rev. Lett. **83** (1999), 2425.
- [14] G.G. Cabrera and L.M. Falicov, *Theorie of the residual resistivity of bloch walls*, phys. stat. sol (b) **61** (1974), 539.
- [15] I.A. Campbell and A.Fert, *Transport properties of ferromagnets*, vol. 3, p. 747, North-Holland Publishing Company, Amsterdam, 1979.
- [16] I.A. Campbell and al, *The spontaneous resistivity anisotropy in ni-based alloys*, J.Phys.C **3** (1970), S95.

- [17] J. M. D. Coey, M. Viret, L. Ranno, and K. Ounadjela, *Electron localization in mixed-valence manganites*, Phys. Rev. Lett. **75** (1995), 3910.
- [18] J. M. D. Coey, M. Viret, and S. von Molnar, *Mixed-valence manganites*, Advances in Physics **48** (1999), no. 2, 167–293.
- [19] P. G. DeGennes, *Effect of double exchange in magnetic crystals*, Physical Review **118** (1960), no. 1, 141–154.
- [20] J. M. deTeresa, M.R. Ibarra, P. A. Algrabel, C. Ritter, C. Marquina, J. Blasco, J. Garcia, A. del Moral, and Z. Arnold, *Evidence for magnetic polarons in the magnetoresistive perovskites*, Nature **386** (1997), 256 – 7.
- [21] J. M. DeTeresa, M.R. Ibarra, J. Blasco, J. Garcia, C. Marquina, P. Algrabel, Z. Arnold, K. Kamenev, C. Ritter, and R. vonHelmholt, *Spontaneous behaviour and magnetic field pressure effects of $\text{La}_{2/3}\text{Ca}_{1/3}\text{MnO}_3$ perovskite*, Physical Review B **54** (1996), no. 2, 1187–1193.
- [22] U. Ebels, A. Radulescu, Y. Henry, L. Piraux, and K. Ounadjela, *Optical properties and fermi surface of nickel*, Phys. Rev. Lett. **84** (2000), 983.
- [23] J. Elemans, B. vanLaar, K. van der Veen, and B. Loopstra, *The crystallographic and magnetic structures of $\text{La}_{1-x}\text{Ba}_x\text{Mn}_{1-x}\text{MnO}_3$* , Journal of Solid State Chemistry **3** (1971), 238–242.
- [24] B. Raquet et al., Physical Review Letters **84** (2000), 4485.
- [25] J. I. Pascual et al., Phys. Rev. Lett. **71** (1993), 1852.
- [26] J.C. Cuevas et al., Physica C **67** (2001), 5586.
- [27] S.J.C. Theeuwes et al., J. Appl. Phys. **89** (2001), 4442.
- [28] V. Skyumryev et al., European Physics Letters (2000).
- [29] A.J. Fagan, M. Viret, and J.M.D. Coey, *Effects of compensation on the galvanomagnetic properties of nonmagnetic and ferromagnetic metals*, J. Phys. Cond. Mat. **7** (1995), 1.
- [30] A. Fert, *Two-current conduction in ferromagnetic metals and spin wave-electron collisions*, J.Phys. C **2** (1969), 1784.
- [31] A. Fert and I. A. Campbell, *Two-current conduction in nickel*, Phys. Rev. Lett. **21** (1968), 1190.
- [32] A. Fert and S.-F Lee, *Theory of the bipolar spin switch*, Phys. Rev. B **53** (1996), 6554.
- [33] N. García, M. Muñoz, and Y.-W. Zhao, *Magnetoresistance in excess of 200% in ballistic Ni nanocontacts at room temperature and 100 oe*, Phys. Rev. Lett. **82** (1999), 2923.
- [34] J L Garcia-Munoz, J Fontcuberta, M Suaadi, and X Obradors, Journal of Physics : Condensed Matter **8** (1996), L787.
- [35] J. B. Goodenough, *Theory of the role of covalence in the perovskite-type manganites $[\text{La}, \text{M}(\text{II})]\text{MnO}_3$* , Physical Review **100** (1955), no. 2, 564–573.
- [36] J.F. Gregg, W. Allen, K. Ounadjela, M. Viret, M. Hehn, S. M. Thomson, and J. M. D. Coey, *Giant magnetoresistance effects in a single element magnetic thin films*, Phys. Rev. Lett. **77** (1996), 1580.
- [37] M. Hennion, F. Moussa, G. Biotteau, J. Rodriguez-Carvajal, L. Pinsard, and A. Revcolevschi, Physical Review Letters **81** (1998), 1957.

- [38] M. Hennion, F. Moussa, J. Rodriguez-Carvajal, L. Pinsard, and A. Revcolevschi, *Coherent waves of magnetic polarons propagating in $La_{1-x}Ca_xMnO_3$: an inelastic neutron-scattering study*, Physical Review B **56** (1997), no. 2, R 497 – 500.
- [39] M. Hervieu, G. van Tendeloo, V. Caignaert, A. Maignan, and B. Raveau, *Monoclinic microdomains and clustering in the colossal magnetoresistance manganites $Pr_{0.7}Ca_{0.25}Sr_{0.05}MnO_3$ and $Pr_{0.75}Sr_{0.25}MnO_3$* , Physical Review B **53** (1996), no. 21, 14274–14284.
- [40] J. B. A. N. Van Hoof, *The embedding method or how to handle locally broken symmetries*, Ph.D. thesis, University of Nijmegen, The Netherlands, 1997.
- [41] J. B. A. N. Van Hoof, K. M. Scheep, A. Brataas, G. E. W. Bauer, and P. J. Kelly, *Ballistic electron transport through magnetic domain walls*, Phys. Rev. B **59** (1999), 138.
- [42] A. Hubert and R. Schäfer, *Magnetic domains*, Springer, 1998.
- [43] M. F. Hundley, M. Hawley, R. H. Heffner, Q. X. Jia, J. J. Neumeier, J. Tesmer, J. D. Thomson, and X. D. Wu, *Transport-magnetism correlations in the ferromagnetic oxide $La_{0.7}Ca_{0.3}MnO_3$* , Applied Physics Letters **67** (1995), no. 6, 860–862.
- [44] M. F. Hundley, J. J. Neumeier, R. H. Heffner, Q. X. Jia, X. D. Wu, and J. D. Thompson, *Transport and magnetism correlations in thin-film ferromagnetic oxides*, Journal of Applied Physics **79** (1996), 4535.
- [45] H. Imamura, N. Kobayashi, S. Takahashi, and S. Maekawa, *Enhanced magnetoresistance in narrow magnetic point contact*, 2000, p. 1003.
- [46] Acar Isin and R. V. Coleman, *Temperature dependance of magnetoresistance in iron*, Phys. Rev. **142** (1966), 372.
- [47] M. Jaime, M. B. Salamon, K. Pettit, M. Rubinstein, R. E. Treece, J. S. Horwitz, and D. B. Chrisey, *Magnetothermopower in $La_{0.67}Ca_{0.33}MnO_3$ thin films*, Applied Physics Letters **68** (1996), no. 11, 1576 –1578.
- [48] Y.X. Jia, Li Lu, K. Khazeni, D. Yen, C.S. Lee, and A. Zettl, *Pr-doping of the high magnetoresistance perovskite $Nd_{2/3}Sr_{1/3}MnO_3$* , Solid State Communications **94** (1995), no. 11, 917–920.
- [49] G. Jonker and J. vanSanten, *Ferromagnetic compounds of manganese with perovskite structure*, Physica **16** (1950), no. 3, 337–349.
- [50] G. H. Jonker, *Semiconducting properties of mixed crystals with perovskite structure*, Physica **20** (1954), no. 11, 1118–1122.
- [51] T. Kasuya and A. Yanase, *Anomalous transport phenomena in eu-chalcogenide alloys*, Reviews of Modern Physics **40** (1968), no. 4, 684–696.
- [52] K. Khazeni, Y. Jia, V. Crespi, M. Cohen, and A. Zettl, *Effect of pressure on the magnetoresistance of single crystal $Ni_{0.5}Sr_{0.36}Pb_{0.14}MnO_3$* , Physical Review Letters **76** (1996), no. 2, 295–298.
- [53] R. M. Kusters, J. Singleton, D. A. Keen, R. McGreevy, and W. Hayes, *Magnetoresistance measurements on the magnetic semiconductor $Nd_{0.5}Pb_{0.5}MnO_3$* , Physica B **155** (1989), 362–365.
- [54] L. Landau, *On the theory of the dispersion of magnetic permeability in ferromagnetic bodies*, Collected papers of L. D. Landau (1935), 101–114, auteur editeur ?, autre classe ?

- [55] A. Maignan, Ch. Simon, V. Caignaert, and B. Raveau, *Giant magnetoresistance ratios superior to 1011 in manganese perovskites*, Solid State Communications **96** (1995), no. 9, 623–625.
- [56] T. R. McGuire and R. I. Potter, *Anisotropic magnetoresistance in ferromagnetic 3d alloys*, IEEE Trans. MAG **11** (1975), 1018.
- [57] R. Meservey and P.M. Tedrow, Physics Reports **238** (1994), 173.
- [58] A. J. Millis, P. B. Littlewood, and B. I. Shraiman, *Double exchange alone does not explain the resistivity of $La_{1-x}Sr_xMnO_3$* , Physical Review Letters **74** (1995), 5144–5147.
- [59] S K Mishra, S Satpathy, F Aryasetiawan, and O Gunnarasson, *Possible suppression of canted spin order in the double-exchange lanthanum manganites*, Physical Review B **55** (1997), no. 5, 2725–2728.
- [60] N. Mott, *Metals, non-metals and metal-non-metal transitions : some recollections*, Reports on Progress in Physics **47** (1984), 909–923.
- [61] N.F. Mott, *The electrical conductivity of transition metals*, Proc. Roy. Soc. **A153** (1936), 699.
- [62] ———, *The electrical conductivity of transition metals (2)*, Proc. Roy. Soc. **A156** (1936), 368.
- [63] F. Moussa, M. Hennion, J. Rodriguez-Carvajal, H. Moudden, and A. Revcolevschi, *Spin waves in the antiferromagnetic perovskite $LaMnO_3$* , Physical Review B **54** (1996), no. 21, 15149 – 55.
- [64] E L Nagaev, *Lanthanum manganites and other giant magnetoresistance magnetic conductors*, Physics Uspekhi **39** (1996), no. 8, 781–805.
- [65] ———, *Magnetoimpurity theory of resistivity and magnetoresistance for degenerate ferromagnetic semiconductors of the $LaMnO_3$ type*, Physical Review B **54** (1996), no. 23, 16608–16613.
- [66] K. Nakanishi and Y. O. Nakamura, Phys. Rev. B **61** (2000), 11278.
- [67] H. Oshima and K. Miyano, Appl. Phys. Lett. **73** (1998), 2203.
- [68] ———, Appl. Phys. Lett. **75** (1999), 1622.
- [69] F. Ott, M. Viret, R. Borges, R. Lyonnet, E. Jacquet, C. Fermon, and J.P. Contour, *Interface magnetism of $La_{1-x}Sr_xMnO_3$ studied by neutron reflectometry*, Journal of Magnetism and Magnetic Materials **221** (2000), 200–205.
- [70] W. E. Pickett and D. J. Singh, *Electronic structure and half-metallic transport in the $La_{1-x}Sr_xMnO_3$ system.*, Physical Review B **53** (1996), no. 3, 1146–1160.
- [71] W.E. Pickett and D.J. Singh, *Magnetoelectronic and magnetostructural coupling in the $La_{1-x}Sr_xMnO_3$ system*, Europhysics Letters **32(9)** (1995), 759–764.
- [72] J. Pierre, F. Robaut, S. Misat, P. Strobel, A. Nossou, V. Ustinov, and V. Vassiliev, *Semiconductor-metal transition and magnetoresistance in $(La, Ca)MnO_3$: Experiments and simple model*, Physica B **225** (1996), 214–224.
- [73] B. Raquet, M. Viret, P. Warin, E. Sondergard, and R. Mamy, *Negative high field magnetoresistance in 3d ferromagnets*, Phys. Rev. B **294** (2001), 102.

- [74] D. Ravelosona, A. Cebollada, F. Briones, C. Diaz-Paniagua, M. Hidalgo, and F. Batallan, *Domain-wall scattering in epitaxial fepd ordered alloy films with perpendicular anisotropy*, Phys. Rev. B **59** (1999), 4322.
- [75] H. Roeder, J. Zang, and A. Bishop, *Lattice effects in the colossal-magnetoresistance manganites*, Physical Review Letters **76** (1996), 1356–1358.
- [76] U. Rüdiger, J. Yu, A. D. Kent, and S. S. P. Parkin, *Negative domain wall contribution to the resistivity of microfabricated fe wires*, Phys. Rev. Lett. **80** (1998), 5639.
- [77] U. Rüdiger, J. Yu, L. Thomas, S. S. P. Parkin, and A. D. Kent, *Magnetoresistance, micromagnetism and domain wall scattering in epitaxial hcp co films*, Phys. Rev. B **59** (1999), 11914.
- [78] S. Satpathy, Z.R. Popovic, and F.R. Vukajlovic, *Electronic structure of the perovskite oxides : La1-xcaxmno3*, Physical Review Letters **76**(6) (1996), 960–963.
- [79] K. M. Schep, P. J. Kelly, and G. E. W. Bauer, *Giant magnetoresistance without defect scattering*, Phys. Rev. Lett. **74** (1995), 586.
- [80] ———, *Ballistic transport and electronic structure*, Phys. Rev. B **57** (1998), 8907.
- [81] Yu. V. Sharvin, *A possible method for studying fermi surfaces*, Zh. Eksp. Teor. Fiz. **48** (1965), 984.
- [82] F. Shi, M. Ding, and T. Lin, *Extraordinary large magnetoresistance in doped lamno3 oxide thin films*, Solid State Communications **96** (1995), no. 12, 931–933.
- [83] B.I. Shlovskii and Efros, *Electronic properties of doped semiconductors*, Springer, Berlin, 1984.
- [84] C. Sirvent, J.G. Rodrigo, S. Vieira, L.Jurczyszyn, N. Mingo, and F. Flores, Phys. Rev. B **53** (1996), 16086.
- [85] J. Smit, *Magnetoresistance of ferromagnetic metals and alloys at low temperature*, Physica **16** (1951), 612.
- [86] A. Smogunov, A. Dal Corso, and E. Tossatti, To be published (2002).
- [87] G. Snyder, R. Hiskes, S. DiCarolis, M. Beasley, and T. Geballe, *Intrinsic electrical transport and magnetic properties of la0.67ca0.33mno3 and la0.67sr0.33mno3 mocvd thin films and bulk material*, Physical Review B **53** (1996), no. 21, 1–11.
- [88] M. Tatara and H. Fukuyama, *Resistivity due to a domain wall in ferromagnetic metal*, Phys. Rev. Lett. **78** (1997), 3773.
- [89] G. R. Taylor, Acar Isin, and R. V. Coleman, *Resistivity of iron as a function of temperature and magnetization*, Phys. Rev. **165** (1968), 621.
- [90] G.P. Triberis and L.R. Friedman, Journal of Physics C **18** (1985), 2281.
- [91] J.B.A.N. van Hoof, K. M. Schep, P. J. Kelly, and G. E. W. Bauer, *Ab initio magnetoresistance in magnetic domain wall*, J. Magn. Magn. Mater. **177** (1998), 188.
- [92] J. H. vanSanten and G. H. Joncker, *Electrical conductivity of ferromagnetic compounds of manganese with perovskite structure*, Physica **16** (1950), 599–600.

- [93] C. M. Varma, *Electronic and magnetic states in the giant magnetoresistive compounds*, Physical Review B **54** (1996), no. 10, 7328–7333.
- [94] M. Viret, *Antivortex motion in the mixed state of 2-d superconductors*, Physica C **235-240** (1994), 1417.
- [95] M. Viret and J. M. D. Coey, *Transport properties of bisrcacuo thin films*, Phys. Rev. B **49** (1994), 3457.
- [96] M. Viret, K. Donnelly, J.G. Lunney, and J. M. D. Coey, *Hall effect in bisrcacuo thin films*, J. Appl. Phys. **69** (1991), 2423.
- [97] M. Viret, M. Drouet, J.P. Contour, J. Nassar, C. Fermon, and A. Fert, *Spin polarised tunnelling as a probe of half metallic ferromagnetism in mixed-valence manganites*, Journal of Magnetism and Magnetic Materials **198-199** (1999), 1–5.
- [98] M. Viret, M. Drouet, J. Nassar, J. P. Contour, C. Fermon, and A. Fert, *Low-field colossal magnetoresistance in manganite tunnel spin valves*, Europhys. Lett. **39** (1997), 545.
- [99] M. Viret, H. Glättli, C. Fermon, A. M. de Leon-Guevara, and A. Revcolevschi, *magnetic coherence above the curie point in ferromagnetic LaSrMnO manganites*, Europhys. Lett. **42** (1998), 301.
- [100] M. Viret, L. Ranno, and J.M.D. Coey, *Colossal magnetoresistance of the variable range hopping regime in the manganites*, Journal of Applied Physics **81** (1997), no. 8, 4964.
- [101] ———, *Magnetic localization in mixed-valence manganites*, Physical Review B **55** (1997), no. 13, 8067 – 70.
- [102] M. Viret, Y. Samson, P. Warin, A. Marty, F. Ott, E. Sondergard, O. Klein, and Fermon C., *Anisotropy of domain wall resistance*, Phys. Rev. Lett. **85** (2000), 3962.
- [103] M. Viret, D. Vignoles, D. Cole, J. M. D. Coey, W. Allen, D. S. Daniel, and J. F. Gregg, *Spin scattering in ferromagnetic thin films*, Phys. Rev. B **53** (1996), 8464.
- [104] J. Volger, *Further experimental investigations on some ferromagnetic oxide compounds of manganese with perovskite structure*, Physica **20** (1954), 49–66.
- [105] R. vonHelmolt, L. Haupt, K. Baerner, and U. sondermann, *Metal-semiconductor transition and spin-glass properties of $la_{2-x}/3ba_{1+x}/3mn_{1-x}cu_{x}o_3$* , Solid State Communications **82** (1992), no. 9, 693–696.
- [106] R. vonHelmolt, J. Wecker, B. Holzapfel, L. Schultz, and K. Samwer, *Giant negative magnetoresistance in perovskite like $la_2/3ba_1/3mno_x$ ferromagnetic films*, Physical Review Letters **71** (1993), no. 14, 2331–2333.
- [107] R. vonHelmolt, J. Wecker, K. Samwer, and K. Baerner, *Transport properties of manganates with giant magnetoresistance*, Journal of Magnetism and Magnetic Materials **151** (1995), 411–416.
- [108] P. Wagner, V. Metlushko, L. Trappeniers, A. Vantomme, J. Vanacken, G. Kido, V. Moshchalkov, and Y. Bruynseraede, *Magneto-transport in epitaxial thin films of the magnetic perovskite $pr_{0.5}sr_{0.5}mno_3$* , Physical Review B **55** (1997), 3699.

- [109] J. E. Wegrowe, A. Comment, Y. Jaccard, J. P. Ansermet, N.M. Dempsey, and J. P. Nozieres, *Phys. Rev. B* **61** (2000), 12216.
- [110] D. Weinmann, R. L. Stamps, and R. A. Jalabert, to be published (2002).
- [111] E. O. Wollan and W. C. Koehler, *Neutron diffraction study of the magnetic properties of the series of perovskite-type compounds $[(1-x)\text{La}, x\text{Ca}]\text{MnO}_3$* , *Physical Review* **100** (1955), no. 2, 545–563.
- [112] G. C. Xiong, S. Bhagat, Q. Li, M. Dominguez, H. Ju, R. Greene, and T. Venkatesan, *Anomalous magnetoconductivity of epitaxial $\text{Nd}_{0.7}\text{Sr}_{0.3}\text{MnO}_3$ and $\text{Pr}_{0.7}\text{Sr}_{0.3}\text{MnO}_3$ films*, *Solid State Communications* **97** (1996), no. 7, 599–604.
- [113] N-C. Yeh, C-C. Fu, J. Y. T. Wei, R. P. Vasquez, J. Huynh, S. M. Maurer, G. Beach, and D. A. Beam, *Effects of lattice distortion on the physical properties and surface morphology of magnetoresistive perovskite epitaxial films*, *Journal of Applied Physics* **81** (1997), no. 8, 5499–5501.
- [114] N-C. Yeh, R.P. Vasquez, D. A. Beam, C-c. Fu, J. Huynh, and G. Beach, *Effects of lattice distortion and jahn-teller coupling on the magnetoresistance of $\text{La}_{0.7}\text{Ca}_{0.3}\text{MnO}_3$ and $\text{La}_{0.5}\text{Ca}_{0.5}\text{CoO}_3$ epitaxial films*, *Journal of Physics : Condensed Matter* **9** (1997), 3713–3721.
- [115] J. Zaanen and G.A. Sawatzky, *Journal of Solid State Chemistry* **88** (1990), 8.
- [116] J. Zaanen, G.A. Sawatzky, and J.W. Allen, *Physical Review Letters* **55** (1985), 418.
- [117] J. Zang, A. R. Bishop, and H. Ršder, *Double degeneracy and jahn-teller effects in colossal-magnetoresistance perovskites.*, *Physical Review B* **53** (1996), no. 14, R8840–R8843.
- [118] C. Zener, *Interaction between the d-shells in the transition metals. ii. ferromagnetic compounds of manganese with perovskite structure*, *Physical Review* **82** (1951), no. 3, 403–405.
- [119] S. Zhang, *Journal of Applied Physics* **79** (1996), 4542.
- [120] J.S. Zhou, W. Archibald, and J.B. Goodenough, *Nature* **381** (1996), 770.
- [121] Ziman, *Electrons and phonons*, Oxford, Oxford, 1960.